

**Einfluss externer Felder
auf Struktur und Grenzflächenmorphologie
dünner ferroelektrischer Filme**

Dissertation

der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
MARKUS ASPELMEYER

Dezember 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. J. S. Peisl
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Karrai
Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2002

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne ferroelektrische Filme mit Hilfe von grenzflächensensitiven Röntgenstreumethoden *in-situ* unter dem Einfluss externer Felder charakterisiert. Polykristalline $\text{Sr}_{1-\gamma}\text{Bi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)-Filme wurden dabei, als Material von primär technologischem Interesse, im Hinblick auf thermische Stabilität sowie auf ihr Polarisierungsverhalten in externen elektrischen Feldern untersucht, einkristalline $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST)-Filme hingegen im Hinblick auf Stabilisierung von Ferroelektrizität unter dem Einfluss mechanischer Randbedingungen. Erstmals wurden dabei auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in dünnen BST-Filmen experimentell bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Im Fall der thermischen Vorbehandlung der Pt/Ti/SiO₂-Elektrodenschichtstruktur für SBT-Filme konnte eine Expansion der Pt- und Ti-Schicht sowie eine starke Interdiffusion und Oxidation von Ti in die Pt-Schicht beobachtet werden, in Übereinstimmung mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Nahezu 30% des Volumens der so entstandenen Pt/TiO_{2-x}-Mischschicht werden von Ti belegt. Nach dem Tempern verbleibt eine 2.6 nm dicke, schwach oxidierte Ti-Schicht an der SiO₂-Grenzfläche, die wahrscheinlich für die Hafteigenschaften des Pt/Ti-Schichtsystems verantwortlich ist. Änderungen der lateralen Korrelationslänge in der Pt-Oberfläche verweisen zudem auf eine Vergrößerung der Kornstruktur.

Nach Aufbringen des SBT-Films ist die Diffusion von Pt etwa 2-4nm in den ferroelektrischen Film hinein zu beobachten. Die stöchiometrische Abhängigkeit der Pt-Diffusion, nach der Sr-arme Filme eine erniedrigte Diffusion aufweisen, legt den Schluß nahe, dass Überschuss-Bi innerhalb der Bi₂O₂-Schichten der Aurivillius-Struktur die Nukleation und das Wachstum von Körnern katalysieren. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Literatur. Darüber hinausgehend wird Überschuss-Bi, das auf Sr-Plätzen des perowskitischen Untergitters eingebaut wird, für den katalytischen Mechanismus ausgeschlossen. Das katalysierte Kornwachstum Sr-reicher Filme führt zu einer homogeneren Kornverteilung und glatteren Grenzflächen, wie ebenfalls nachgewiesen werden konnte.

Beim erstmaligen Anlegen externer elektrischer Felder werden die typischen piezoelektrischen Koeffizienten um mehr als drei Größenordnungen übertroffen, was auf eine diskontinuierliche Mobilisierung („Unpinning“) grenzflächennaher Domänen zurückgeführt wird. Aufgrund des damit verbundenen Abbaus elastischer Spannungen nimmt diese Überhöhung im Laufe des darauf folgenden Polarisierungszyklus um zwei Größenordnungen ab.

Die Morphologie sowohl der Filmoberfläche als auch der vergrabenen Filmgrenzfläche zur Elektrode ändern sich unter dem Einfluss externer elektrischer Felder auf der Nanometer-

Skala, was auf die Bewegung von grenzflächennahen ferroelektrischen Domänen zurückgeführt wird. Das Anlegen schwacher Felder führt zu einer Glättung der Oberfläche, während starke Felder (oberhalb der Koerzitivfeldstärke) in einer Aufrauung resultieren. In beiden Fällen ist der Rauigkeitseffekt *vollständig reversibel*. Hingegen bleibt die Rauigkeit der vergrabenen Grenzfläche bei Invertierung des elektrischen Feldes aufgrund der verstärkten Ausbildung geladener Defekte und somit der sukzessiven Immobilisierung („Pinning“) der Domänenwände *eingefroren*. Die Ausprägung dieses Effektes kann bis zu 40% der Ausgangsrauigkeit betragen, hängt aber empfindlich von der statischen Komponente der Filmrauigkeit ab, die im wesentlichen durch die Kornverteilung bestimmt ist. Das Rauigkeitsverhalten kann im Rahmen eines einfachen Populationsmodells semi-quantitativ beschrieben werden. Das kombinierte Auftreten von Aufrauung und Glättung der Grenzflächen wird dabei durch den (irreversiblen) Einbau von Defekten beschrieben.

Die Domänenkonfiguration des jungfräulichen SBT-Films ist metastabil. Unter der Abwesenheit externer Felder sind bei einer Variation der Umgebungstemperatur Änderungen der Oberflächenmorphologie über einen Zeitraum von 5 h festzustellen. Als treibende Kräfte dieses Effektes werden elastische Spannungsfelder vorgeschlagen.

Für epitaktische BST-Filme der Dicke 10 nm und 50 nm konnte die Stabilisierung der ferroelektrischen (tetragonalen) Phase bei Raumtemperatur nachgewiesen werden, was eine Erhöhung der Curie-Temperatur um mehr als 50 K im Vergleich zum Wert des Volumenkristalls ($T_C \approx 240$ K) bedeutet. Die tetragonale Verzerrung ist ausschließlich senkrecht zur Filmoberfläche und nimmt mit steigender Filmdicke ab. Bei einer Filmdicke von 150 nm ist der Film schließlich vollständig in die paraelektrische (kubische) Phase relaxiert. Damit verbunden ist ein Abbau vertikaler Verspannungen, der auf die Bildung von Versetzungen sowie 90° -Domänenwänden zurückgeführt werden kann. Tiefenaufgelöste Beugungsmessungen zeigen insbesondere eine Relaxierung der Oberfläche.

Die induzierte Ferroelektrizität für Filme oberhalb einer Dicke von 10 nm kann unter Berücksichtigung der mechanischen Randbedingungen zur Substratgrenzfläche konsistent mit existierenden (phänomenologischen) thermodynamischen Modellen beschrieben werden. Zur Erklärung der ferroelektrischen Stabilisierung des 10 nm dicken Films ist jedoch die zusätzliche Annahme eines Größeneffektes („finite-size-effect“) nötig in Form einer durch die Polarisierung induzierte elektromechanische Rückkopplung. Diese spielt nur für dünne Schichten eine Rolle. Damit ist es auch möglich, das beobachtete nicht-monotone Verhalten der Verspannungen innerhalb der Filmebene zu erklären.

Die thermische Ausdehnung der epitaktischen Filme variiert mit der Filmdicke. Bei einer Schichtdicke von 50 nm stimmen die Ergebnisse für Temperaturen oberhalb 270 K mit den bisherigen Abschätzungen aus der Literatur überein. Unterhalb von 270 K kommt es zu Abweichungen, die eventuell auf einen Phasenübergang deuten.

1. EINLEITUNG	3
2. EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN	5
2.1. RÖNTGENSTREUUNG UNTER STREIFENDEN WINKELN	5
2.1.1 Röntgenreflektivität	7
2.1.2 Röntgenbeugung	13
2.2 STREUGEOMETRIEN UND EXPERIMENTELLE AUFLÖSUNG	14
3. FERROELEKTRIZITÄT	17
3.1. PHÄNOMENOLOGIE UND DEFINITION	17
3.2. KENNGRÖßEN UND KLASSIFIZIERUNG	19
3.3. THERMODYNAMIK DER FERROELEKTRISCHEN UMWANDLUNG	21
3.4. FERROELEKTRISCHE DOMÄNEN	23
3.5. FERROELEKTRISCHE DÜNNE FILME	24
3.6. ANWENDUNGEN	27
4. $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT)	29
4.1. KRISTALL- UND ELEKTRONISCHE STRUKTUR	29
4.2. FERROELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN	31
4.3. PROBENBESCHREIBUNG	33
5. $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST)	37
5.1. KRISTALLSTRUKTUR UND THERMODYNAMIK	37
5.2. MATERIALEIGENSCHAFTEN	39
5.3. PROBENBESCHREIBUNG	41
6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
6.1 MESSPLÄTZE	43
6.2 PROBENUMGEBUNG	47
6.2.1 Aufbau der Probenkammer	47
6.2.2 Anlegen externer elektrischer Felder	48
6.2.3 Temperaturregelung mit Peltierelement ($T = 250\text{ K} - 350\text{ K}$)	50
6.2.4 Temperaturregelung mit Heizdraht ($T = 300\text{ K} - 500\text{ K}$)	52
6.2.5 Temperaturregelung mit Luftstrom ($T = 105.5\text{ K} - 280\text{ K}$)	52
6.3 SBT	54
6.3.1 Probenpräparation	54
6.3.2 Charakterisierung der jungfräulichen Proben	54
6.3.3 In-situ Charakterisierung der SBT-Filme unter dem Einfluss externer Felder	85
6.4. BST	110
6.4.1. Charakterisierung der Proben	110
6.4.2. Thermische Expansion	117
6.4.3. Diskussion	119

<i>7. AUSBLICK</i>	<i>123</i>
<i>LITERATURVERZEICHNIS</i>	<i>127</i>
<i>ANHANG A</i>	<i>137</i>
<i>ANHANG B</i>	<i>139</i>
<i>DANKSAGUNG</i>	<i>141</i>

1. Einleitung

Dünne ferroelektrische Filme spielen heute vor allem aufgrund ihrer dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften, sowie der Möglichkeit, Information in Form von elektrischer Polarisierung permanent zu speichern, eine zentrale Rolle in einem breiten Spektrum von Hochtechnologie-Anwendungen. Durch die ständig fortschreitende Miniaturisierung ist man dabei zwischenzeitlich mit der Frage nach den prinzipiellen Grenzen von Ferroelektrizität konfrontiert. Erste Versuche einer technologischen Implementierung ferroelektrischer Filme fanden in den 1970ern ein abruptes Ende, als Batra und Silverman 1972 die Unmöglichkeit von Ferroelektrizität unterhalb einer Filmdicke von 400 nm postulierten [Batra 1972]. Den einsetzenden Verbesserungen der Wachstumsmethoden dünner Filme folgte der Nachweis von Ferroelektrizität in immer dünneren Systemen (auch unterhalb von 400 nm), was eine Renaissance auf dem Gebiet der Ferroelektrizität gegen Ende der 1980er zur Folge hatte. Die rasante Entwicklung während der letzten 10 Jahre führte 1999 zum Nachweis von Ferroelektrizität in einer nur 4 nm dicken $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Schicht durch *Tybell et al.* [Tybell 1999]. Trotz aller präparativen Fortschritte und einem guten Verständnis ferroelektrischer Volumenkristalle [Cohen 2000], sind die fundamentalen Mechanismen, die die Stabilität und Ausprägung ferroelektrischer Eigenschaften in dünnen Filmen bestimmen, nicht vollständig verstanden.

Die bekannten limitierenden Faktoren für ferroelektrische Eigenschaften sind Grenzflächenphänomene wie Ladungs- oder Spannungseffekte, die durch die Realstruktur des Films und seiner Grenzflächen induziert werden. Denkbar ist auch eine intrinsische Unterdrückung der Ferroelektrizität aufgrund der eingeschränkten Gitterdynamik niederdimensionaler Systeme¹. Das komplexe Zusammenspiel aller Wechselwirkungen über mehrere Längenskalen (von der atomaren Verschiebung einzelner Atome in der polaren Einheitszelle zur kollektiven Bewegung ganzer Domänenwände) macht dabei den Einsatz einer Reihe komplementärer Untersuchungsmethoden notwendig. Mit modernen Röntgenstreutechniken unter streifenden Winkeln steht ein Instrumentarium zur Analyse von Multi-Skalen-Phänomenen an freien und vergrabenen Grenzflächen zur Verfügung, das aufgrund der Zerstörungsfreiheit der Methode auch unter *in-situ* Bedingungen bei Anwesenheit externer Felder verwendet werden kann. Im Fall von ferroelastischen Systemen, die eng verwandt sind mit den Ferroelektrika (vgl. Kap. 3), wurde diese Methode bereits erfolgreich zur Untersuchung oberflächennaher Effekte bei der ferroelastischen Umwandlung martensitischer Legierungen eingesetzt [Klemradt 1998, 2001a, 2001b] [Aspelmeyer 1999].

Die vorgestellten Untersuchungen an dünnen ferroelektrischen Filmen sind zum einen fokussiert auf morphologische Grenzflächeneffekte auf der Nanometer-Skala bei Anwesenheit externer elektrischer Felder sowie bei Variation der Temperatur. Insbesondere stellt sich hier die Frage, wie die Struktur der Grenzfläche mit wichtigen Materialeigenschaften wie Ermüdungserscheinungen in Verbindung steht. Zum anderen wird der Einfluss mechanischer Randbedingungen (induziert durch eine externe

Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat) im Hinblick auf die fundamentale Frage nach der Stabilisierung ferroelektrischer Domänen in dünnen Filmen behandelt. Messungen der thermischen Expansion werden schließlich bezüglich Anomalien in der Gitterdynamik dünner ferroelektrischer Filme diskutiert. Um sowohl Aspekte von technologischer Relevanz als auch von grundlagenphysikalischem Interesse anschneiden zu können, werden die Untersuchungen an zwei Materialsystemen durchgeführt, nämlich an epitaktischen $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST)-Filmen als Modellsysteme zur Untersuchung diffusionsloser (displaziver) ferroelektrischer Phasenübergänge (vgl. Kap. 5) sowie an polykristallinen $\text{Sr}_{1-\beta}\text{Bi}_{2+\gamma}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)-Filmen, die von starkem Interesse für Anwendungen in bestehenden und zukünftigen Speichertechnologien sind und von der Firma Infineon Technologies zur Verfügung gestellt wurden (vgl. Kap.4).

Nach einer Einführung in die Grundlagen der grenzflächensensitiven Röntgenstreumethoden (Kap.2) wird im folgenden ein Überblick über das Phänomen der Ferroelektrizität (Kap.3) in Verbindung mit den Materialeigenschaften der Systeme SBT (Kap.4) und BST (Kap.5) gegeben. Kapitel 6 umfasst den experimentellen Teil der Arbeit und ist gegliedert in eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus (Kap. 6.1 und 6.2) und eine materialspezifische Präsentation der Messergebnisse (Kap. 6.3 und 6.4). Die Diskussion der Daten erfolgt am Ende der jeweiligen Kapitel 6.3 und 6.4, wobei im Fall von SBT aufgrund des Umfangs der Untersuchungen eine separate Betrachtung der Charakterisierung der jungfräulichen Proben eingefügt wurde. Der abschließende Ausblick soll vor allem zukünftige Perspektiven im Bereich der Forschung an ferroelektrischen Materialien auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse aufweisen.

¹ Dafür gibt es bislang allerdings keine experimentelle Bestätigung.

2. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten Röntgenstreuungsmethoden knapp zusammengefasst. Für eine detaillierte Diskussion der einzelnen Aspekte sei auf die Vielzahl von bestehenden Übersichtsartikeln und Monographien verwiesen (z. B. [Tolan 1999], [Holý 1999], [Dosch 1992], [Als Nielsen 1986], [Warren 1969]).

2.1. Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln

Das Energiespektrum von Röntgenstrahlen liegt im Gegensatz zu dem des sichtbaren Lichtes oberhalb der Energien elektronischer Kopplung in Materie (im einfachen Oszillatormodell gegeben durch die Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen [James 1982]), weshalb der Brechungsindex n von Materie in diesem Frequenzbereich kleiner als Eins ist, d.h.

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (2.1)$$

mit dem Dispersionsterm

$$\delta = (\lambda^2 / 2\pi) r_e N_A \sum (f_j^0 + f_j'(E)) \rho_k / A_k \quad (2.2)$$

und dem Absorptionsterm

$$\beta = (\lambda^2 / 2\pi) r_e N_A \sum f_j''(E) \rho_k / A_k = (\lambda / 4\pi) \mu(E). \quad (2.3)$$

Die Summation erfolgt dabei über alle Atomsorten j innerhalb des Materials, und es bezeichnet ρ_k die partielle Massendichte des j -ten Elements, A_k die entsprechende Atommasse, μ den energieabhängigen Absorptionskoeffizienten, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, N_A die Avogadro-Zahl und r_e den klassischen Elektronenradius $r_e = e^2 / (4\pi\epsilon_0 m c^2) = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$. $f_j'(E)$ und $f_j''(E)$ sind Dispersions- und Absorptionskorrekturen zu den Atomformfaktoren f_j^0 , die insbesondere in der Nähe der Absorptionskanten eine starke Energieabhängigkeit aufweisen [Henke 1993].

Der Dispersions- und Absorptionsanteil des Brechungsindex ist primär eine Funktion der Elektronendichte des Materials, die sowohl abhängig ist von der Stöchiometrie als auch von der Packungsdichte des betrachteten Materialsystems². Bei Vergleichsmessungen an einem Materialsystem bekannter Stöchiometrie lassen sich somit Änderungen in der Dichte direkt durch Änderungen des Brechungsindex bestimmen, denn es ist (bei konstant gehaltener Energie) $\delta_1 / \delta_2 = \rho_1 / \rho_2$. In der Regel verwendet man in Algorithmen zur Simulation von Streumessungen unter streifenden Winkeln bei bekannten stöchiometrischen Verhältnissen die Dichte ρ als Fitparameter, d.h. das Verhältnis δ / β wird in diesen Fit-Routinen qua Ansatz konstant gehalten. Im Fall von Mischphasen unbekannter Stöchiometrie bzw. mit unbekanntem Mischungsverhältnis müssen diese Größen entkoppelt werden (vgl. Kapitel 6).

² Typische Werte für δ und β liegen im Bereich von 10^{-5} bzw. 10^{-7} .

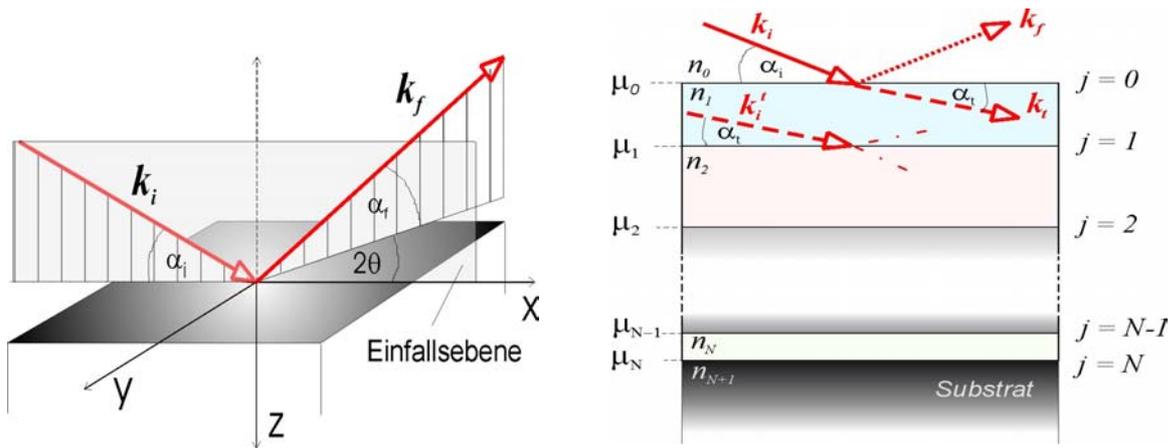


Abb. 2.1.1: links: Skizziert ist der allgemeinste Fall einer Streugeometrie in Reflexion. Der einfallende Wellenvektor \mathbf{k}_i bildet zusammen mit der Oberflächennormalen $\mathbf{n} = -\mathbf{z}$ die Einfallsebene (\mathbf{x}, \mathbf{z}), aus der heraus der Röntgenstrahl in den oberen Halbraum gestreut wird (\mathbf{k}_f). rechts: Streuung innerhalb der Einfallsebene am Beispiel eines Vielfach-Schichtsystems. Der um Brechungseffekte korrigierte Wellenvektor des einfallenden Strahls, \mathbf{k}_r , dient als neuer Ausgangszustand $\mathbf{k}_i^j = \mathbf{k}_i^{j-1}$ zur Streuung an einer vergrabenen Grenzfläche (zur Notation siehe Text). Die Lage der mittleren (oberen) Grenzfläche j einer Schicht mit Brechungsindex n_{j+1} wird mit μ_j bezeichnet, d.h. die Grenzfläche j separiert zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes n_j und n_{j+1} . Die freie Systemoberfläche wird mit $j = 0$ indiziert.

Trifft ein Röntgenstrahl auf eine Grenzfläche, die zwei Medien unterschiedlicher elektronischer Dichten separiert, wird er aufgrund der Änderung des Brechungsindex an dieser Grenzfläche gestreut. Unter Erhaltung von Impuls und Energie ist der Impulsübertrag im allgemeinsten Fall (Abb. 2.1.1) gegeben durch $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, mit den Wellenvektoren des einfallenden bzw. ausfallenden Röntgenstrahls

$$\mathbf{k}_i = |\mathbf{k}| (\cos \alpha_i, 0, \sin \alpha_i) \text{ bzw.} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{k}_f = |\mathbf{k}| (\cos \alpha_f \cos 2\theta, -\cos \alpha_f \sin 2\theta, -\sin \alpha_f). \quad (2.5)$$

Im Fall der Streuung an weiteren, vergrabenen Grenzflächen muss der Brechungseffekt an der transmittierten Welle im Propagationsmedium (mit Brechungsindex n_j) berücksichtigt werden, für den im Fall der Streuung innerhalb der Einfallsebene ($2\theta = 0$) gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{k}^j &= |\mathbf{k}| n_j (\cos \alpha_i, 0, \sin \alpha_i) = \\ &= |\mathbf{k}| (n_j^2 \cos \alpha_i, 0, (n_j^2 - \cos^2 \alpha_i)^{0.5}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

unter Verwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes³. Die transmittierte Welle fungiert erneut als einfallender Röntgenstrahl, und man bezeichnet $\mathbf{Q}^j = \mathbf{k}_f^j - \mathbf{k}_i^j$ als brechungskorrigierten Impulsübertrag auf die vergrabene Grenzfläche j . Diese Grenzfläche separiert zwei Medien mit unterschiedlichen elektronischen Dichten ρ_j und ρ_{j+1} bzw. Brechungsindizes n_j und n_{j+1} , wobei $j = 0$ die freie Oberfläche bezeichnet. Insbesondere gilt für den vertikalen Impulsübertrag unter Erfüllung der spekulären Bedingung ($\alpha_i = \alpha_f$)

$$Q_z^j = 2 k_z^j = 2 |\mathbf{k}| (n_j^2 - \cos^2 \alpha_i)^{0.5}. \quad (2.7)$$

³ Die Indizierung der Wellenvektoren (und der damit assoziierten Größen) ist so gewählt, dass *hochgestellte* Indizes j die transmittierte Welle innerhalb einer Schicht mit Brechungsindex n_j kennzeichnen, *tiefgesetzte* Indizes i, f und z sich hingegen auf einfallende (initial), ausfallende (final) und auf die z -Achse projizierte Wellenvektoren beziehen.

Es ist zu beachten, dass der Brechungswinkel α_i aufgrund des negativen Vorzeichens von $1-n$ für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels $\alpha_c \approx (2\delta)^{0.5}$ eine komplexe Zahl ist (vgl. (2.6)). Das führt zur Ausbildung einer evaneszenten Welle mit Wellenvektor parallel zur Oberfläche und einer vom Einfallswinkel abhängigen Eindringtiefe

$$\begin{aligned} \Lambda_E &= |\text{Im} \{k_{i,z}^{j=1}\}|^{-1} \\ &= (\lambda / 2\pi) |2^{-0.5} \{[(\sin^2 \alpha_i - 2\delta)^2 + 4\beta^2]^{0.5} - \sin^2 \alpha_i + 2\delta\}^{0.5}|^{-1} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels ist Λ_E dispersionsbegrenzt ($\Lambda_E \rightarrow (4\pi r_e \rho)^{-0.5}$, für $\alpha_i \rightarrow 0$), für große Einfallswinkel rein von der Absorption bestimmt ($\Lambda_E \rightarrow (\alpha_i \lambda) / (2\pi\beta)$, für $\alpha_i \gg \alpha_c$). Durch Variation des Einfallswinkels in der Nähe des kritischen Winkels kann die Eindringtiefe somit in einem Bereich von typischerweise 50 bis 5000 Å variiert werden. Abbildung 2.1.2 zeigt den einfallswinkelabhängigen Verlauf der Eindringtiefe eines 9.5 keV Röntgenstrahls am Beispiel von $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST), sowie $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) Oberfläche.

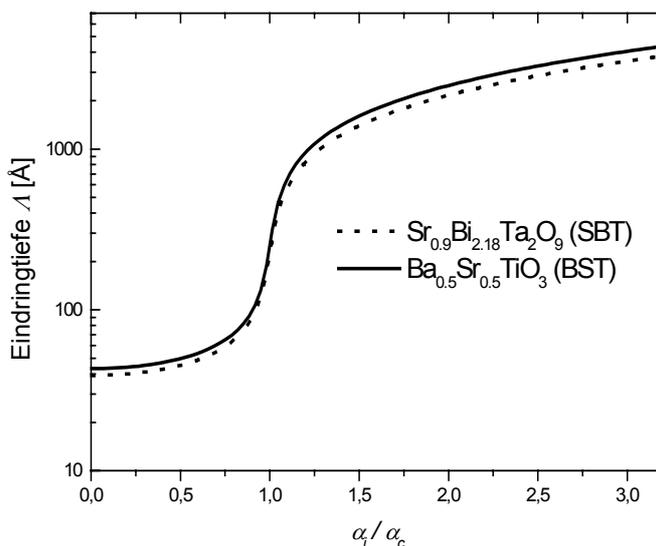


Abbildung 2.1.2:

Eindringtiefe der transmittierten Welle eines 9.5 keV Röntgenstrahls als Funktion des Einfallswinkels (normiert auf den kritischen Winkel des jeweiligen Materialsystems). Maximale Sensitivität ist jeweils im Bereich des kritischen Winkels gegeben. Gezeigt sind Rechnungen für $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) sowie $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST). Das unterschiedliche Grenzverhalten ist auf Unterschiede in den röntgenoptischen Parametern δ und β zurückzuführen (vgl. Anhang A).

2.1.1 Röntgenreflektivität

Mit *Reflektivität* soll im folgenden die Gesamtheit der innerhalb der Einfallsebene gestreuten Strahlung bezeichnet werden. Der rein spekulär reflektierte Anteil des einfallenden Röntgenstrahls lässt sich dabei analytisch im Rahmen der Maxwell-Gleichungen beschreiben (Fresnel-Theorie). Eine allgemeine Formulierung des Streuproblems unter Einbeziehung der nicht-spekulären (diffusen) Streuanteile wurde 1982 erstmals von *Vineyard* unter Verwendung der sogenannten „Distorted Wave Born Approximation“ (DWBA) gegeben, in der der kinematische Streuquerschnitt einer durch Brechung modifizierten einfallenden Röntgenwelle in der Bornschen Näherung bis zur ersten Ordnung berechnet wird [Vineyard 1982]. Röntgenoptische Brechungseffekte werden daher exakt berücksichtigt, während der Streuprozess an Inhomogenitäten in einer kinematischen Näherung

behandelt wird. In den Folgejahren wurde die DWBA durch *Dietrich und Wagner* auf die Anwendung in allgemeinen Streugeometrien unter streifenden Winkeln erweitert [Dietrich 1983, 1984], und von *Sinha et al.* auf den Fall einer speziellen Inhomogenität, nämlich einer rauhen Oberfläche übertragen [Sinha 1988]. Weiterführend folgte der Übertrag auf die Streuung von Einfach- und Vielfachschichten durch *Pynn* [Pynn 1992] bzw. *Holý und Baumbach* [Holý 1993, 1994], sowie die Vervollständigung der Beschreibung durch Einbeziehen der störungstheoretischen Korrekturen zweiter Ordnung durch *deBoer* [deBoer 1994, 1995]⁴. Detaillierte Berechnungen zu spezifischen Streugeometrien finden sich beispielsweise bei *Dietrich und Haase* [Dietrich 1995] oder *Holý et al.* [Holý 1999]. Aus Gründen der Konsistenz mit den verwendeten Algorithmen zur Datenanpassung wird im folgenden die spekuläre Röntgenreflektivität im Rahmen der Fresnel-Theorie diskutiert werden, nicht-spekuläre Streuung hingegen innerhalb der DWBA.

Spekuläre Reflektivität

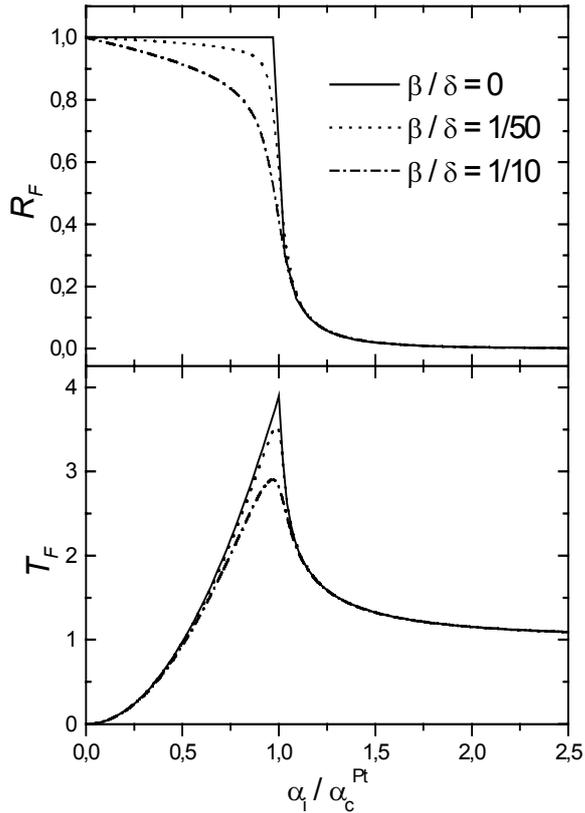
Unter *spekulärer Reflektivität* versteht man die Intensität der spekulär (i.e. $\alpha_i = \alpha_f$) von einer Grenzfläche reflektierten einfallenden Welle. Im Fall einer perfekt glatten Grenzfläche erhält man nach Lösen der freien Helmholtz-Gleichung sowie unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingung der Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes an der Grenzfläche $\mu_0 = 0$ die Fresnel-Reflektivität $R_F = |r|^2$, mit den Fresnel-Koeffizienten [Born 1993]

$$r = (k_{i,z} - k_{t,z}) / (k_{i,z} + k_{t,z}) \quad (2.9)$$

$$t = 1 + r = 2 k_{i,z} / (k_{i,z} + k_{t,z}) \quad (2.10)$$

$k_{i,z}$ und $k_{t,z}$ bezeichnen dabei die Komponenten entlang der z-Achse des einfallenden bzw. transmittierten Wellenvektors nach den Gleichungen (2.4) und (2.6), mit $\mathbf{k}^{j=1} = \mathbf{k}_t$. Aufgrund streifender Winkel und der nur geringen Abweichung des Brechungsindex von Eins unterscheiden sich die Fresnel-Koeffizienten für s- und p-polarisierte Röntgenwellen nicht [Born 1993]. In Abbildung 2.1.3 ist links der typische Verlauf der Fresnel-Reflektivität R_F skizziert. Es ist zu beachten, dass im Fall verschwindender Absorption unterhalb des kritischen Winkels vollständige externe Totalreflexion auftritt, d.h. $r = 1$ ($\alpha_i < \alpha_c$). Für die weitere Diskussion der diffusen Streuung ist ebenso die Betrachtung der darunter dargestellten Fresnel-Transmission $T_F = |t|^2$ von Bedeutung. Aufgrund der Superposition von reflektierter und transmittierter Röntgenwelle kommt es am kritischen Winkel zur konstruktiven Interferenz, wobei die Amplitude der transmittierten Welle verdoppelt wird. Diese im Impulsraum lokalisierte Überhöhung der Transmissionsfunktion ist die röntgenoptische Ursache für das Auftreten sogenannter Yoneda-Maxima in der diffusen Streuung innerhalb der Einfallsebene bzw. der Vineyard-Maxima in der oberflächenempfindlichen Röntgenbeugung. Für große Einfallswinkel α_i nähert sich T_F asymptotisch der Eins, d.h. der einfallende Röntgenstrahl kann vollständig in das Medium eindringen und ist in der Eindringtiefe lediglich durch die Absorption begrenzt (siehe oben).

⁴ Erst ab dem Einbeziehen der zweiten Ordnung ist die Gesamtintensität (i.e. spekulär und diffus) eine Erhaltungsgröße.

**Abbildung 2.1.3:**

Fresnel-Reflektivität R_F und Transmission T_F am Beispiel einer freien Pt-Oberfläche. Im Fall der Reflektivität kommt der Absorption eine entscheidende Rolle für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels zu. Im Fall der Transmission ist deutlich die Überhöhung am kritischen Winkel sichtbar. Die Simulationen wurden für eine Wellenlänge von 1.305 \AA (9.5 keV) und unter Annahme verschiedener Absorptionsverhältnisse β/δ durchgeführt; das Verhältnis $1/10$ entspricht dabei in etwa den tabellarisierten Werten von Pt.

Im Fall eines Schichtsystems lässt sich die Gesamreflektivität R rekursiv aus einem erstmals 1954 von Parratt beschriebenen Algorithmus gewinnen [Parratt 1954]. Bezeichnet man mit R^j und T^j die Amplituden der an der Grenzfläche j reflektierten und transmittierten Wellen, sowie mit μ_j die mittlere z -Position der Grenzfläche j (Abbildung 2.1.1), dann ist $R = |R^0|^2 = |X^0|^2$ und

$$\begin{aligned} X^j &= R^j / T^j \\ &= \exp\{-2i k_z^j \mu_j\} [r^{j,j+1} + X^{j+1} \exp\{2i k_z^{j+1} \mu_j\}] / [1 + r^{j,j+1} X^{j+1} \exp\{2i k_z^{j+1} \mu_j\}], \end{aligned} \quad (2.11)$$

mit der vertikalen Komponente des Wellenvektors im Medium j nach Gleichung (2.7), sowie den Fresnel-Koeffizienten der Grenzfläche j ,

$$r^{j,j+1} = (k_z^j - k_z^{j+1}) / (k_z^j + k_z^{j+1}) \quad (2.12)$$

$$t^{j,j+1} = 1 + r^{j,j+1} \quad (2.13)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen $R^{j+1} = X^{j+1} = 0$ (d.h. keine Reflektivität von der unteren Grenzfläche des Substrats), sowie $T^0 = 1$ (d.h. der vollständige Primärstrahl wird gestreut), ergeben sich die Streuamplituden R^j und T^j jeder Grenzfläche rekursiv durch

$$R^{j+1} = (t^{j+1,j})^{-1} [T^j r^{j+1,j} \exp\{-i(k_z^{j+1} + k_z^j) \mu_j\} + R^j \exp\{-i(k_z^{j+1} - k_z^j) \mu_j\}], \quad (2.14)$$

$$T^{j+1} = (t^{j+1,j})^{-1} [T^j \exp\{i(k_z^{j+1} - k_z^j) \mu_j\} + R^j r^{j+1,j} \exp\{i(k_z^{j+1} + k_z^j) \mu_j\}]. \quad (2.15)$$

Die auftretenden Phasenfaktoren berücksichtigen Interferenzeffekte ausfallender Röntgenwellen, die von verschiedenen Grenzflächen reflektiert werden. Das führt zu schichtdickenabhängigen

Oszillationen im Reflektivitätssignal, die bereits 1931 von *Kiessig* beschrieben wurden [Kiessig 1931]⁵.

Reale Grenzflächen und diffuse Reflektivität

Die Berücksichtigung der geometrischen Realstruktur einer Grenzfläche führt zu einer Modifikation der Fresnel-Theorie, sowie zum Auftreten zusätzlicher Streubeiträge auch unter nicht-spekulärer Bedingung (*diffuse Streuung*), die im Rahmen der DWBA behandelt werden können.

Ausgehend von einer vollständigen Beschreibung der Grenzflächenstruktur durch die Konturfunktion $z_j(\mathbf{r}_{\parallel})$, mit $|\mathbf{r}_{\parallel}|^2 = (x^2 + y^2)$, ist die mittlere Lage der Grenzfläche j gegeben durch

$$\mu_j = \langle z_j(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle_{r_{\parallel}}. \quad (2.16)$$

Die r.m.s. („root-mean-square“) - Rauigkeit σ_j einer Grenzfläche ist mit der Varianz dieser lateralen Mittelung verbunden über

$$\sigma_j^2 = \langle (z_j(\mathbf{r}_{\parallel}) - \mu_j)^2 \rangle_{r_{\parallel}}. \quad (2.17)$$

Im Fall von Experimenten mit Informationsgehalt primär senkrecht zur Oberfläche (wie z. B. der spekulären Röntgenreflektivität) kann es nützlich sein, die Summation über Punkte gleicher Elevation vorzuziehen, um so ein tiefenabhängiges Profil $P_j(z)$ der Häufigkeitsverteilung von z -Werten zu erhalten. Durch Integration (in der Ebene) erhält man daraus das lateral gemittelte Dichteprofil senkrecht zur Oberfläche. Für die Gleichungen (2.16) und (2.17) ergibt sich dann

$$\mu_j = \int z P_j(z) dz, \quad (2.18)$$

$$\sigma_j^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz. \quad (2.19)$$

Die lateralen statistischen Eigenschaften einer Grenzfläche werden vollständig durch die *Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion* $C_j(\mathbf{R})$ beschrieben, die unter Annahme einer Gauss'schen Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$ als Maß für die Wahrscheinlichkeit zu sehen ist, im Abstand \mathbf{R} von einem Punkt der Höhe $z_j(\mathbf{r}_{\parallel})$ einen Punkt gleicher Höhe vorzufinden. Es ist dabei

$$C_j(\mathbf{R}) = \langle (z_j(\mathbf{r}_{\parallel}) - \mu_j) (z_j(\mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{R}) - \mu_j) \rangle_{r_{\parallel}}, \quad (2.20)$$

mit

$$C_j(\mathbf{0}) = \sigma_j^2. \quad (2.21)$$

Vertikale Korrelationen mehrerer Grenzflächen können schließlich durch die *Kreuz-Korrelationsfunktion* $C_{jk}(\mathbf{R})$ beschrieben werden, mit

$$C_{jk}(\mathbf{R}) = \langle z_j(\mathbf{r}_{\parallel}) z_k(\mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{R}) \rangle_{r_{\parallel}}. \quad (2.22)$$

Viele isotrope Festkörperoberflächen sind selbst-affin, d.h. selbstähnlich in Bezug auf ihre statistischen Eigenschaften [Krug 1991, 1997]. Das zugrundeliegende Skalenverhalten wird in den meisten Fällen durch eine einfache Korrelationsfunktion der Form

$$C(R) = \sigma^2 \exp\{- (R/\xi)^{2H}\} \quad (2.23)$$

⁵ Die charakteristische Periode der Oszillationen, die durch eine Schicht der Dicke d hervorgerufen werden, ist im Impulsraum nach (2.14) $\Delta Q_z = 2\pi / d$. Bei der Streuung von mehreren Schichten können weitere Interferenzeffekte (Schwebungen) auftreten.

widergegeben [Sinha 1988]⁶. Die laterale Korrelationslänge ξ bezeichnet dabei die Längenskala, unterhalb der ($R \ll \xi$) selbstaffines Verhalten beobachtbar ist. Für $R \gg \xi$ wird eine glatte Oberfläche beschrieben. ξ ist somit als Maß für die größte signifikante Längenskala innerhalb der Oberfläche zu sehen. Der Rauigkeitsexponent H (auch: „Hurst-Parameter“) ist aufgrund der zugrundeliegenden Forderung nach statistischer Skaleninvarianz der Rauigkeitsfluktuationen auf $0 < H \leq 1$ eingeschränkt. H dominiert hauptsächlich das Krümmungsverhalten der Korrelationsfunktion: große H beschreiben im Allgemeinen große lokale Krümmungsradien der Oberfläche, während kleine H lokal kleine Krümmungsradien und somit eine „zerklüftete“ Oberfläche implizieren.

Im Falle der spekulären Reflektivität führen die rauigkeitsbedingten lateralen Fluktuationen der Grenzflächenstruktur und der daraus resultierende vertikale Gradient der Elektronendichte zu einer Dämpfung der oben diskutierten Streuamplituden, und man erhält (für $k_{i,z}^2 \xi / |\mathbf{k}| \ll 1$) anstelle der Gleichungen (2.12) und (2.13) die modifizierten Fresnel-Koeffizienten

$$\tilde{r}^{j,j+1} = r^{j,j+1} \exp\{-2 k_z^j k_z^{j+1} \sigma_j^2\} \quad (2.24)$$

$$\tilde{t}^{j,j+1} = t^{j,j+1} \exp\{(k_z^j - k_z^{j+1})^2 \sigma_j^2 / 2\}. \quad (2.25)$$

Dieser Debye-Waller-artige Dämpfungsterm der Reflektivität wurde im Rahmen einer erweiterten Fresnel-Theorie erstmals von *Névoit und Croce* diskutiert [Névoit 1980], und später unabhängig davon mittels DWBA von *Sinha et al.* und *Pynn* abgeleitet [Sinha 1988] [Pynn 1992]⁷.

Der Intensitätsverlauf I_{diff} der diffusen Streuung von einer einzelnen rauhen Grenzfläche wurde erstmals von *Sinha et al.* [Sinha 1988] angegeben mit

$$I_{diff}(\mathbf{Q}) \propto |t_i(\alpha_i)|^2 S(\mathbf{Q}) |t_f(\alpha_f)|^2 \quad (2.26)$$

und der (kinematischen) Streufunktion

$$S(\mathbf{Q}) = \Delta\rho^2 |Q_z^t|^{-2} \exp\{-[(Q_z^t)^2 + (Q_z^{*t})^2] \sigma^2 / 2\} \times \iint [\exp\{|Q_z^t|^2 C(\mathbf{R})\} - 1] \exp\{-i\mathbf{Q}_{||} \cdot \mathbf{R}\} d\mathbf{R} \quad (2.27)$$

mit dem Dichtekontrast $\Delta\rho$ zwischen Luft und Substrat, dem um Brechungseffekte korrigierten, vertikalen Impulsübertrag $Q_z^t = k_{i,z}^{j=1} + k_{f,z}^{j=1}$ nach Gleichung (2.6) und dem Impulsübertrag $\mathbf{Q}_{||}$ innerhalb der Oberfläche. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass der Streuverlauf durch t_i und t_f , i.e. die Fresnel-Transmissionskoeffizienten der einfallenden bzw. auslaufenden Welle (Gleichung (2.10)), moduliert wird⁸. Aufgrund der röntgenoptischen Überhöhung der Transmissionsfunktion am kritischen Winkel ist nach Gleichung (2.26) ein lokales Maximum der diffusen Streuung zu erwarten („Yoneda-Maximum“), wenn Einfallswinkel oder Ausfallswinkel dem kritischen Winkel der streuenden Grenzfläche entsprechen. Ebenso fällt auf, dass sich die

⁶ Andere funktionale Verläufe zur Beschreibung selbst-affiner Grenzflächen werden in [Palasantzas 1993] diskutiert.

⁷ Für $k_{i,z}^2 \xi / |\mathbf{k}| \gg 1$ geht die Dämpfung der Reflexionskoeffizienten in das von Beckmann und Spizzichino diskutierte Verhalten mit $\exp\{-2 k_z^j \sigma_j^2\}$ über [Beckmann 1963] [deBoer 1994, 1995]. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Reflektivitätsdaten konnten vollständig im Rahmen des *Névoit-Croce*-Modells beschrieben werden.

⁸ Zur Berechnung von t_f müssen in Gleichung (2.10) alle k_i durch k_f ersetzt werden.

angegebenen Transmissionskoeffizienten auf die unmodifizierte Fresnel-Theorie für perfekt glatte Grenzflächen beziehen. *Weber und Lengeler* gelang 1992 der experimentelle Nachweis für die Notwendigkeit einer Rauigkeitskorrektur der Transmissionskoeffizienten anhand der diffusen Streuung rauher Al-Schichten [Weber 1992]. In der Regel sind diese Modifikation bei kleinen Rauigkeiten kaum voneinander zu unterscheiden und daher vernachlässigbar.

Holý und Baumbach haben die obigen Ergebnisse der DWBA für den Fall der Streuung an einem Schichtsystem erweitert und erhalten für die diffuse Streuintensität [Holý 1994]

$$I_{diff}(\mathbf{Q}) \propto \sum_{j,k=0}^{N-1} (n_j^2 - n_{j+1}^2) (n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \times \sum_{m,n=0}^3 \hat{G}_m^j \hat{G}_n^{k*} \exp\{-\frac{1}{2} [(Q_{z,m}^j \sigma_j)^2 + (Q_{z,n}^k \sigma_k)^2]\} S_{mn}^{jk}(\mathbf{Q}) \quad (2.28)$$

mit der Streufunktion

$$S_{mn}^{jk}(\mathbf{Q}) = (Q_{z,m}^j Q_{z,n}^{k*})^{-1} \int [\exp\{Q_{z,m}^j Q_{z,n}^{k*} C_{jk}(\mathbf{R})\} - 1] \exp\{-i\mathbf{Q}_{||} \cdot \mathbf{R}\} d\mathbf{R}, \quad (2.29)$$

den phasenmodulierten Koeffizienten $\hat{G}_m^j = G_m^j \exp\{-iQ_{z,m}^j \mu_j\}$, und den in Tabelle 2.1 zusammengefassten Koeffizienten G_m^j und brechungskorrigierten Impulsüberträgen $Q_{z,m}^j$. Die Funktionen in Tabelle 2.1 sind so gewählt, dass die Wellenfunktionen der streuenden Welle unter Aufrechterhaltung des Reziprozitätstheorems an den Grenzflächen analytisch fortgesetzt werden [Holý 1993, 1994]. In der späteren Diskussion wird von Bedeutung sein, dass nach Gleichung (2.28) Einflüsse der Transmissionsfunktion auf den funktionalen Verlauf der Streukurve entsprechend der dazugehörigen Grenzflächenrauigkeiten gewichtet werden (vgl. Kap. 6).

$G_0^j = T_i^j T_f^j$	$\mathbf{Q}_0^j = \mathbf{k}_i^j + \mathbf{k}_f^j$
$G_1^j = T_i^j R_f^j$	$\mathbf{Q}_1^j = \mathbf{k}_i^j - \mathbf{k}_f^j$
$G_2^j = R_i^j T_f^j$	$\mathbf{Q}_2^j = -\mathbf{Q}_1^j$
$G_3^j = R_i^j R_f^j$	$\mathbf{Q}_3^j = -\mathbf{Q}_0^j$

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Koeffizienten zur Berechnung der diffusen Streuerverteilung von einem Schichtsystem nach (2.28) und (2.29). Die Funktionen garantieren die Analytizität der Wellenfunktionen an den streuenden Grenzflächen.

Die diffuse Streustrahlung unter spekulärer Bedingung ($Q_{||} = 0$) lässt sich als Sonderfall aus Gleichung (2.27) bestimmen. Thompson et al. geben für den Abfall der diffusen Streuung mit steigendem (vertikalen) Impulsübertrag ein Potenzgesetz der Form

$$I_{diff}(Q_z) \propto \sigma^{-2/H} Q_z^{-(3+1/H)} \quad (2.30)$$

an, wobei eine Streugeometrie mit integrierender Detektorblendenöffnung senkrecht zur Einfallsebene [Thompson 1994]. Mit Hilfe von (2.30) lässt sich der Rauigkeitsexponent H somit experimentell direkt aus der Steigung der doppelt logarithmisch aufgetragenen Intensitätsverteilung $I_{diff}(Q_z)|_{Q_{||}=0}$ bestimmen (s.u.). Im Fall eines Schichtsystems können vertikale Korrelationen der Grenzflächen auftreten, d.h. die Fourierkomponenten der Rauigkeitsfluktuationen einer Grenzfläche sind auch in benachbarten Grenzflächen präsent. Diese sogenannte konforme Rauigkeit führt zu Interferenzeffekten und somit zu Oszillationen in der diffusen Streuung, die insbesondere bei

Variation des vertikalen Impulsübertrages auftreten, analog zu den Schichtdickenoszillationen der spekulären Reflektivität [Garoff 1989] [Savage 1992].

2.1.2 Röntgenbeugung

Die Ausbildung der evaneszenten Welle bei streifenden Streuwinkeln erlaubt die Durchführung von Streuexperimenten an Netzebenen senkrecht zur Oberfläche eines Kristalls. Die Verstimbarkeit der Eindringtiefe in einem Bereich von typischerweise 50 bis 5000 Å garantiert darüber hinaus Grenzflächensensitivität und Tiefenauflösung, weshalb man von oberflächenempfindlicher Röntgenbeugung (engl. *grazing incidence diffraction*; GID) spricht.

Im Rahmen der DWBA ist die gesamte Streuintensität gegeben durch

$$I(\mathbf{Q}^t) \propto |t_i(\alpha_i)|^2 S(\mathbf{Q}^t) |t_f(\alpha_f)|^2, \quad (2.31)$$

wobei sich die kinematische Streufunktion für Bragg-Streuung an Netzebenen senkrecht zur Oberfläche ergibt zu [Dosch 1992]

$$S(\mathbf{Q}_{\parallel}, Q_z^t) = |F_{hkl}|^2 \delta(\mathbf{Q}_{\parallel} - \mathbf{G}_{hkl}) |1 - \exp\{iQ_z^t a_{\perp}\}|^{-2}. \quad (2.32)$$

Es bezeichnet dabei F_{hkl} den Strukturfaktor der Elementarzelle, G_{hkl} den reziproken Gittervektor und a_{\perp} die Gitterkonstante senkrecht zur Filmoberfläche. \mathbf{Q}_{\parallel} ist der Impulsübertrag innerhalb der Filmoberfläche, und \mathbf{Q}^t ergibt sich aus $\mathbf{Q}^t = \mathbf{k}_i^{j=1} - \mathbf{k}_f^{j=1}$ nach Gleichung (2.6). Analog zur diffusen Reflektivität (Gleichungen (2.26),(2.27)) wird die gesamte Streuintensität mit den Transmissionsfunktionen $|t_i|^2$ und $|t_f|^2$ der einfallenden und auslaufenden Welle moduliert, was zur Ausbildung eines Intensitätsmaximums führt, wenn α_i oder α_f dem kritischen Winkel der streuenden Grenzfläche entsprechen („Vineyard-Maxima“).

Die für das Streuexperiment relevante Größe mit Tiefeninformation ist die sogenannte Streutiefe, i.e. die Tiefe unterhalb der Oberfläche, aus der ein Streusignal den Detektor erreichen kann. Diese ist gegeben durch

$$A = (\Lambda_E^{-1}(\alpha_i) + \Lambda_E^{-1}(\alpha_f))^{-1}, \quad (2.33)$$

mit der Eindringtiefe Λ_E der evaneszenten Welle. Grenzflächensensitivität des Streusignal kann demnach durch Variation sowohl des Einfallswinkels α_i als auch des Ausfallswinkels α_f erreicht werden. Für den Fall, dass die Streuintensität entlang der Q_z -Richtung integriert wird, kann eine Tiefenabhängigkeit lediglich durch Variation von α_i vorgegeben werden.

2.2 Streugeometrien und experimentelle Auflösung

Verschiedene Messanordnungen erlauben den Zugang zu unterschiedlichen Bereichen des Impulsraums (Abb. 2.2.1). Für Streuung innerhalb der Einfallsebene unterscheidet man Reflektivitätsmessungen ($\alpha_i = \alpha_f$) von Rocking-Kurven ($\alpha_i + \alpha_f = \text{konst.}$) und Detektor-Kurven ($\alpha_i = \text{konst.}$). Die korrespondierenden Impulsüberträge $\mathbf{Q}_{ref} = (0, 0, 2|\mathbf{k}|\sin\alpha_i)$ und $\mathbf{Q}_{rock} \approx |\mathbf{k}|(\frac{1}{2}(\alpha_i^2 - \alpha_f^2), 0, (\alpha_i + \alpha_f))$ zeigen, dass Reflektivitäts- und Rocking-Kurven im Impulsraum die unabhängige Variation von Q_x und Q_z ermöglichen. Bei der Aufnahme von Detektorcurven hingegen werden beide Komponenten des Impulsübertrages innerhalb der Einfallsebene variiert. Offset-Messungen ($\alpha_i - \alpha_f = 2\Delta\varepsilon$) verlaufen wegen $\mathbf{Q}_{off} = |\mathbf{k}|((\alpha_f + \alpha_i)\Delta\varepsilon, 0, (\alpha_f + \alpha_i))$ als Geraden im reziproken Raum. Wählt man $\Delta\varepsilon$ gerade groß genug, um die spekulären Anteile im Streusignal zu eliminieren, entspricht die Offset-Messung in erster Näherung einer Messung der diffusen Streuintensität unter spekulärer Bedingung (vgl. (2.30)), d.h. einer Messung des diffusen Streuteils des spekulären reflektierten Signals. In der Regel werden mehrere Offset-Messungen symmetrisch um die spekuläre Bedingung durchgeführt, und die Messergebnisse nach $\Delta\varepsilon = 0$ interpoliert (vgl. Kap. 6)⁹. Messungen ausserhalb der Einfallsebene wurden zur Bragg-Streuung verwendet, wobei der Impulsübertrag senkrecht zu den Netzebenen bei 2:1-Messungen ($2\theta - 2\alpha'_i = 0$), parallel dazu bei der Aufnahme von Rocking-Kurven ($2\theta = \text{konst.}$) variiert wird. α'_i bezeichnet dabei den Einfallswinkel relativ zu den streuenden Netzebenen.

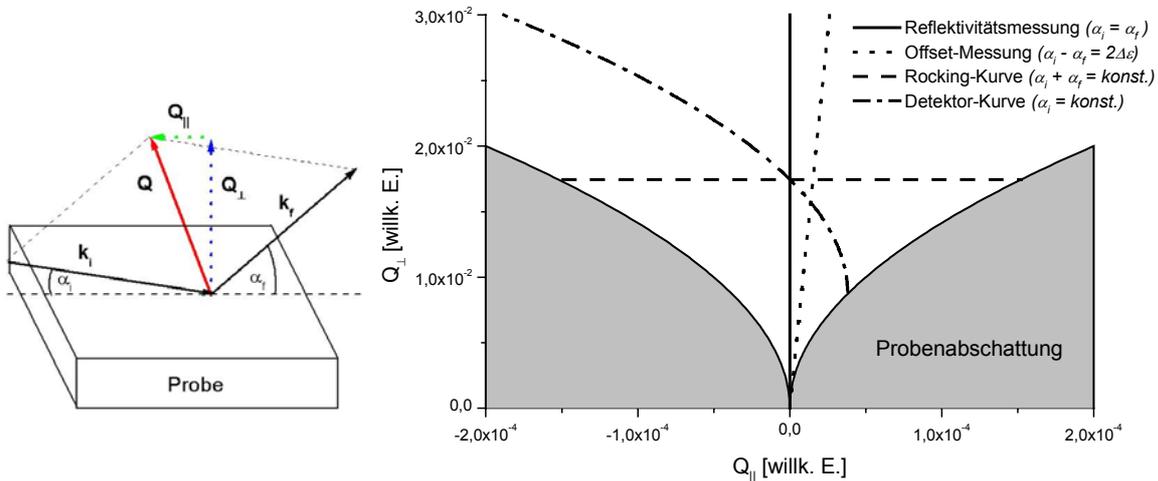


Abb. 2.2.1: Zugängliche Bereiche im reziproken Raum bei verschiedenen Messmethoden innerhalb der Einfallsebene. Je nach Wahl der Einfalls- und Ausfallswinkel können laterale und vertikale Impulsüberträge unabhängig voneinander oder gekoppelt variiert werden, was in einer Sensitivität der jeweiligen Messmethode

⁹ Es sei angemerkt, dass die vertikalen Impulsüberträge $Q_{z,ref}$ und $Q_{z,off}$ für kleine Winkel übereinstimmen, was bei Auftragung der gemessenen Intensitäten gegen $(\alpha_f + \alpha_i)$ eine direkte Subtraktion der Offset-Datensätze von den Reflektivitätsdaten ermöglicht. Das entspricht einer Korrektur der gemessenen Reflektivität um den gesamten Streuuntergrund.

auf vertikale oder laterale Fluktuationen der Grenzfläche resultiert. Für $\alpha_i < 0$ oder $\alpha_f < 0$ kommt es aufgrund des Probenhorizontes zur Abschattung des Signals (grau gekennzeichnete Bereiche).

Die experimentelle Auflösung eines Streuexperiments wird im allgemeinen bestimmt durch die Eigenschaften der einfallenden und auslaufenden Welle (Monochromatizität, Divergenz) sowie die Winkelakzeptanz der Detektoranordnung. Für Streuung innerhalb der Einfallsebene erhält man durch partielles Differenzieren der Komponenten des Impulsübertrages $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$

$$\Delta Q_z^2 = |\mathbf{k}|^2 (\cos^2 \alpha_f (\Delta \alpha_f)^2 + \cos^2 \alpha_i (\Delta \alpha_i)^2) + (\Delta |\mathbf{k}|)^2 (\sin \alpha_f + \sin \alpha_i)^2 \quad (2.34)$$

$$\Delta Q_x^2 = |\mathbf{k}|^2 (\sin^2 \alpha_f (\Delta \alpha_f)^2 + \sin^2 \alpha_i (\Delta \alpha_i)^2) + (\Delta |\mathbf{k}|)^2 (\cos \alpha_f - \cos \alpha_i)^2, \quad (2.35)$$

unter Annahme einer Gauss'schen Verteilung der Einfalls- und Ausfallswinkeldivergenzen $\Delta \alpha_i$ und $\Delta \alpha_f$. Typische Werte für $\Delta \alpha_i$ und $\Delta \alpha_f$ liegen im Bereich von 10^{-4} – 10^{-5} , weshalb der Beitrag der Energiedispersion $\Delta |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}| \Delta \lambda / \lambda$ bei einer typischen Energieauflösung von 10^{-3} – 10^{-4} vernachlässigt werden kann. Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften des Auflösungselementes wurde von *Gibaud et al.* und *de Jeu et al.* gegeben [Gibaud 1993] [deJeu 1996]¹⁰. Es ist darauf hinzuweisen, dass sich $\Delta \alpha_f$ nicht ausschließlich auf die intrinsische Winkeldivergenz des Primärstrahls bezieht, sondern eine resultierende Divergenz darstellt, die die geometrischen Besonderheiten des Experiments berücksichtigt. Die Erweiterung des obigen Ansatzes für beliebige Streugeometrien wurde von *Sentenac et al.* durchgeführt [Sentenac 2000]. Dabei ist die Berücksichtigung des vollständigen Auflösungsvolumens in der Berechnung des Streuintegrals nur in Sonderfällen analytisch möglich. Für den Fall der GID-Geometrie gilt unter streifenden Einfalls- und Ausfallswinkel und unter Vernachlässigung der Energiedispersion

$$\Delta Q_x^2 = |\mathbf{k}|^2 [4\alpha_i^2 \Delta \alpha_i^2 \Delta \alpha_f^2 / (\Delta \alpha_f^2 + \Delta \alpha_i^2)] \quad (2.36)$$

$$\Delta Q_y^2 = |\mathbf{k}|^2 [\Delta \alpha_i^2 + (\Delta 2\theta)^2] \quad (2.37)$$

Limitierend für die Auflösung in dieser Geometrie sind demnach die Winkeldivergenzen ausserhalb der Einfallsebene.

Die Einfalls- und Ausfallswinkeldivergenzen lassen sich experimentell aus dem Primärstrahlprofil innerhalb der Einfallsebene ($I(\alpha_f)$) bzw. senkrecht dazu ($I(2\theta)$) bestimmen. Bei gegebener Primärstrahlblendenöffnung h_p innerhalb der Einfallsebene (bzw. b_p senkrecht dazu) und einem Abstand D zwischen Detektor und Drehzentrum ist die Einfallswinkeldivergenz mit der Halbwertsbreite w_h bzw. w_b des Primärstrahlprofils über

$$\Delta \alpha_i^2 = w_h^2 / (2 \ln 2) - \arctan^2 (h_p / D) / 12 \quad (2.38)$$

gegeben [Sentenac 2000]. Analog berechnet sich $\Delta \alpha_f^2$ aus (2.38) unter Verwendung von w_b und b_p . Bei der Bestimmung der Ausfallswinkeldivergenz muss der Akzeptanzbereich des Detektors berücksichtigt werden, der sowohl abhängt von der Detektorblendenöffnung h_D bzw. b_D als auch von der ausgeleuchteten Probenfläche $L_h L_b$. Nach [Sentenac 2000] ist

$$\Delta \alpha_f = 1/6 [(\alpha_f^{max})^2 + (\alpha_f^{min})^2], \quad (2.39)$$

¹⁰ Interessant ist vor allem die Asymmetrie des Auflösungselementes bei Variation von Q_x . In den dargestellten Messungen war dies nicht von Relevanz, weshalb auf [deJeu 1996] verwiesen sei.

mit

$$\begin{aligned}\alpha_f^{min} &\approx |L_h \sin \alpha_f - h_D| / 2 D \\ \alpha_f^{max} &\approx \alpha_f^{min} + [\max(L_h \sin \alpha_f, h_D) / D] .\end{aligned}\tag{2.40}$$

Analog ist $\Delta 2\theta$ durch (2.39) und (2.40) unter Verwendung von 2θ , L_b und b_D gegeben. Konkrete Zahlenwerte für die experimentelle Auflösung bei Durchführung der Experimente sind zusammen mit der Beschreibung der Synchrotron-Messplätze in Kapitel 6.1 angegeben.

3. Ferroelektrizität

Die Entdeckung von Anomalien im dielektrischen Verhalten von Rochelle-Salz und deren Zuordnung zu „Curie-Punkten“ 1921 durch J. Valasek führte zur Entstehung des Begriffs „Rochelle-Elektrizität“ (auch: „Seignette-Elektrizität“) [Valasek 1921] [Valasek 1922]. Aufgrund der Ähnlichkeit zum Ferromagnetismus wurde für dieses dielektrische Phänomen später der Name „Ferro-Elektrizität“ geprägt. Heute ist eine Vielzahl ferroelektrischer Materialien bekannt. Aufgrund der elektrischen Manipulierbarkeit ihrer optischen und dielektrischen Eigenschaften werden Ferroelektrika - vor allem in Form dünner Filme - in einem breiten Spektrum von Anwendungen eingesetzt, insbesondere im Bereich neuer Speichertechnologien. Im folgenden sollen die Grundlagen des Phänomens Ferroelektrizität skizziert werden. Für eine ausführliche Diskussion sei auf Lehrbuchdarstellungen verwiesen (z. B. in [Jona 1993], [Lines 1977], [Strukov 1998]).

3.1. Phänomenologie und Definition

Ferroelektrische Materialien (*Ferroelektrika*) sind polare Kristalle, deren Polarisierung durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes invertiert werden kann. Die Polarisierung wird dabei ohne Anlegen eines äusseren Feldes durch Verzerrungen im Gitter verursacht.

Die Namensgebung zur Ferroelektrizität erfolgte in Anlehnung an das Phänomen des Ferromagnetismus, da das Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten im Ferroelektrikum, analog zur magnetischen Suszeptibilität im Ferromagneten, dem Curie-Weiss-Gesetz unterliegt (s.u.). Ein weiteres phänomenologisches Kriterium für Ferroelektrizität ist der nichtlineare Zusammenhang zwischen Polarisierung und externem elektrischen Feld, wonach bei genügend hohen elektrischen Feldstärken keine weitere Vergrößerung der Polarisierung erreicht werden kann (*Sättigungspolarisierung* P_S). Nach Abschalten des externen Feldes behält das Ferroelektrikum eine *remanente Polarisierung* P_R bei, die sich erst durch Anlegen eines *Koerzitivfeldes* E_C invertieren lässt. Die so entstehende Hysteresekurve ist charakteristisch für alle Ferroelektrika (Abb. 3.1.1).

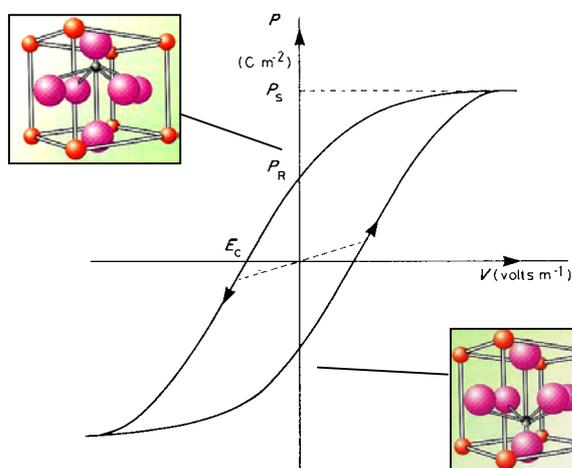


Abbildung 3.1.1: Das Auftreten von Hysterese in der Polarisierungskurve $P(V)$ in externen Feldern V ist ein notwendiges Kriterium für Ferroelektrizität. Die mikroskopische Ursache der Polarisierung liegt dabei in der Verschiebung von Ladungsschwerpunkten, wie z.B. durch Versetzung des kubisch raumzentrierten Ions einer Perowskitstruktur gegenüber den flächenzentriert positionierten Sauerstoffionen innerhalb der Elementarzelle einer perowskitischen Oxidstruktur (siehe Text). Die Abbildungen sind angelehnt an [Auciello 1998] und [Tilley 1996].

Die Ursache der Ferroelektrizität liegt in der Verschiebung \vec{d} der Schwerpunkte positiver und negativer Gesamtladungen Q auf mikroskopischer Skala (z.B. innerhalb der Einheitszelle) im zunächst ladungsneutralen Festkörper zueinander. Dabei definiert das mikroskopische *Dipolmoment* $\vec{d} \cdot Q$, bezogen auf das Einheitsvolumen, die *dielektrische Polarisierung*. Materialien, die eine auf das Gesamtvolumen bezogene (Netto-) Polarisierung aufweisen, nennt man auch *polar*. Es sei bemerkt, dass polare Kristalle durch Oberflächenladungen oder Leitungsmechanismen interner beweglicher Ladungen nach außen neutralisiert werden können. Eine Nettopolarisierung kann dennoch beispielsweise durch rasches Erwärmen erzeugt werden, was als Phänomen der Pyroelektrizität bekannt ist.¹¹ Ebenfalls nach außen neutral erscheinen Kristalle, in denen vom Betrag her gleich große mikroskopische Dipolmomente antiparallel angeordnet sind. Diese sogenannten *Antiferroelektrika* zeigen analog zu den ferroelektrischen Materialien Curie-Weiss-Verhalten in der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, sowie einen antiferroelektrischen Phasenübergang an der *Néel-Temperatur* (in Anlehnung an den Antiferromagnetismus).

Die spontane Polarisierung in Ferroelektrika stellt einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand dar, was die zeitliche Stabilität der (statischen) dielektrischen Eigenschaften garantiert. Davon zu unterscheiden sind Materialien wie Elektrete, die ebenfalls hysteretisches Verhalten zeigen, allerdings nach einiger Wartezeit wieder in den unpolaren Zustand relaxieren [Sessler 1987]. Bei Elektreten wird die Polarisierung beispielsweise durch Defekte verursacht, deren Mobilität die Relaxierung in den neutralen Zustand gewährleistet. Das Auftreten von Hysterese wird demnach ausschließlich durch die Real- bzw. Defektstruktur dieser Systeme hervorgerufen und ist keine intrinsische Systemeigenschaft.

Die unpolare Phase ferroelektrischer Kristalle nennt man, in Anlehnung an den Paramagnetismus, *paraelektrisch*. Der Übergang von der paraelektrischen Phase in die ferroelektrische Phase des Kristalls ist mit einer strukturellen Änderung des Kristallgitters verbunden. ***Ferroelektrische Phasenübergänge*** sind demnach der Klasse derjenigen strukturellen Phasenübergänge zuzuordnen, bei denen durch Veränderung der Struktur eine spontane dielektrische Polarisierung des Kristalls induziert wird. Im allgemeineren Rahmen sind ferroelektrische Phasenübergänge der Klasse der „ferroischen“ Übergänge zuzuordnen, i.e. Übergänge, die eine Änderung der Punktgruppen-Symmetrie induzieren. Bleibt die Translationssymmetrie des Gitters erhalten, spricht man von „ferro-verzerrenden“ (engl. ‚ferro-distortive‘) Umwandlungen, ansonsten von „anti-ferro-verzerrenden“ (engl. ‚anti-ferro-distortive‘). Abhängig davon, ob mit der ferro-verzerrenden Phasenumwandlung primär eine Polarisierung, Magnetisierung oder lediglich eine Verzerrung des Kristalls verbunden ist (d.h. abhängig vom primären Ordnungsparameter des Phasenübergangs), spricht man von ferroelektrischen, ferromagnetischen oder ferroelastischen Systemen. Im Rahmen der Landau-Theorie ermöglicht das eine universelle Beschreibung, die die Systeme lediglich durch die physikalische Interpretation des Ordnungsparameters klassifiziert und so deren thermodynamische Ähnlichkeiten verständlich macht. Treten die Ordnungsparameter gekoppelt auf, spricht man von multiferroischen

¹¹ Manchmal wird der Begriff „pyroelektrisch“ synonym für eine polare Kristallsymmetrie verwendet, z. B. in [Scott 1998] [Scott 2000].

Systemen. Das Materialsystem YMnO_3 ist beispielsweise rein magnetisch in der orthorhombischen Phase, sowie antiferromagnetisch *und* ferroelektrisch in der hexagonalen Phase [Filippetti 2001]. Vom gitterdynamischen Standpunkt aus sind die transversalen optischen Schwingungsmoden (TO-Phononenmoden) der unpolaren Phase mit der Struktur der ferroelektrischen Phase eng verknüpft: man kann den strukturellen Phasenübergang idealisiert als “Einfrieren” von optischen Gitterschwingungen in die ferroelektrische Phase auffassen. Nach der Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung geht die Energie der jeweiligen Phononenmode bei Annäherung an den Phasenübergang gegen Null, weshalb man auch von “weichen” Schwingungsmoden spricht (soft-modes). Strukturumwandlungen aufgrund weicher Moden treten allerdings auch in anderen, nicht-ferroelektrischen Materialien wie z.B. bei dem anti-ferro-verzerrenden Phasenübergang von SrTiO_3 auf. Für eine umfassende Übersicht zu dieser Thematik sei z. B. auf [Scott 1975] verwiesen.

3.2. Kenngrößen und Klassifizierung

Zu den charakteristischen Größen des ferroelektrischen Übergangs zählen neben der spontanen Polarisierung auch die spontane Verzerrung des Kristallgitters, sowie das Auftreten spontaner Doppelbrechung durch die Auszeichnung der Polarisierungsachse als zusätzliche optische Achse des Kristalls. Obwohl aufgrund der Verschiedenheit der Ferroelektrika noch keine universelle quantitative Beschreibung der ferroelektrischen Umwandlung existiert, lässt sich das Temperaturverhalten der typischen Kenngrößen gut am Beispiel von BaTiO_3 nachzeichnen (siehe Abbildung 3.2.1).

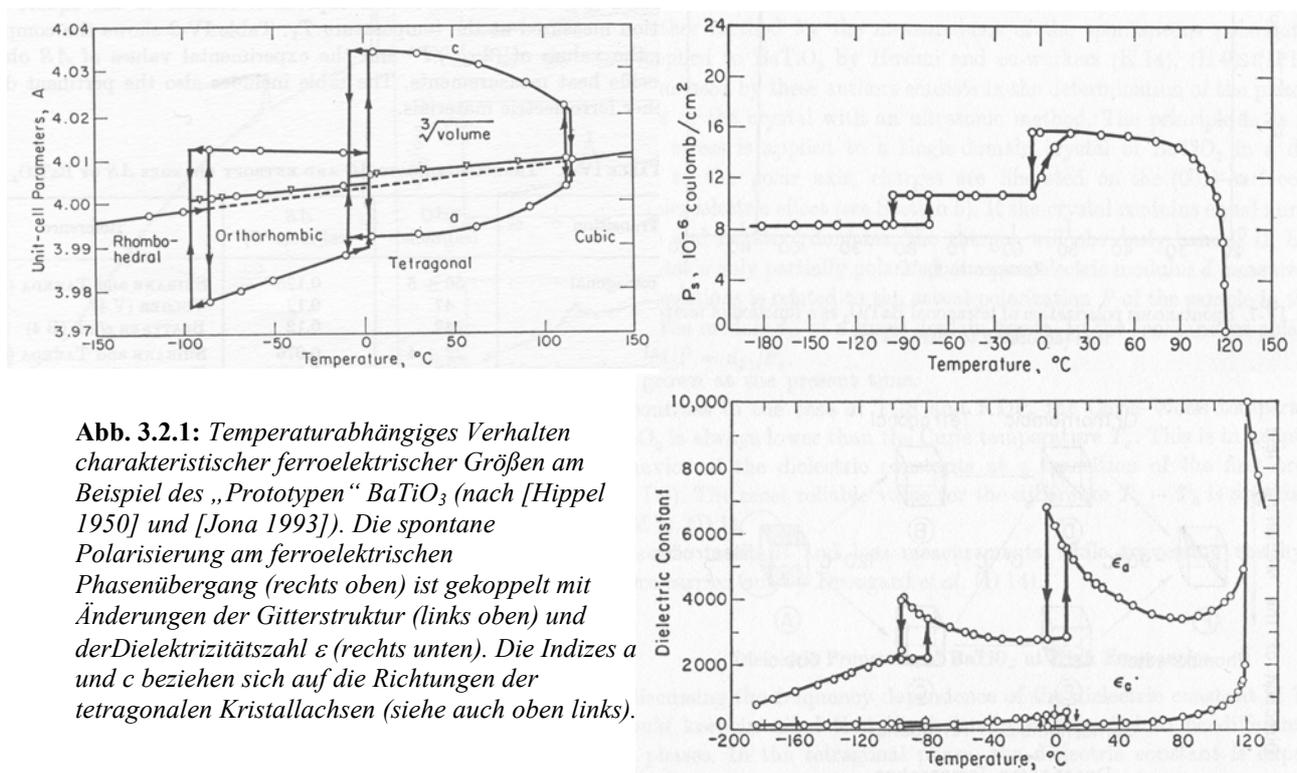


Abb. 3.2.1: Temperaturabhängiges Verhalten charakteristischer ferroelektrischer Größen am Beispiel des „Prototypen“ BaTiO_3 (nach [Hippel 1950] und [Jona 1993]). Die spontane Polarisierung am ferroelektrischen Phasenübergang (rechts oben) ist gekoppelt mit Änderungen der Gitterstruktur (links oben) und der Dielektrizitätszahl ϵ (rechts unten). Die Indizes a und c beziehen sich auf die Richtungen der tetragonalen Kristallachsen (siehe auch oben links).

Die wichtigsten Kennwerte ferroelektrischer Stoffe sind vor allem durch die Antwortfunktionen dieser Größen auf externe Felder gegeben: Kenngröße der *Dielektrizität*, i.e. die dielektrische Antwort des Ferroelektrikums auf ein externes elektrisches Feld, ist die Dielektrizitätskonstante ε . Der Zusammenhang zwischen Polarisation \vec{P} und externem elektrischen Feld \vec{E} ist in der paraelektrischen Phase linear, die spontane Polarisierung $P = 0$. In der ferroelektrischen Phase wird dieses Verhalten nichtlinear und es kommt zur Ausbildung einer (ferroelektrischen) Hysterese, die im wesentlichen durch die remanente Polarisierung P_R und die Koerzitivfeldstärke E_C charakterisiert wird. In der Nähe der Curie-Temperatur können hohe elektrische Felder in der paraelektrischen Phase Ferroelektrizität induzieren, was zu zwei geschlossenen Hystereseschleifen in der zunächst linearen Kurve führt. Diese sogenannten Doppelhystereseschleifen sind ebenso charakteristisch für antiferroelektrische Materialien. Auch dort führen hohe elektrische Felder zum Ausbilden von Ferroelektrizität.

Die Änderung der Verzerrung (engl. ‚strain‘) des Kristallgitters bei Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes heißt *Piezoelektrizität* und wird durch die piezoelektrischen Konstanten beschrieben. Im Falle der Doppelbrechung unterscheidet man zwischen den Antworten auf ein externes elektrisches Feld (*elektrooptische Effekte*) und ein externes akustisches Feld (*akustooptischer Effekt*), die jeweils durch die elektro- und akustooptischen Konstanten charakterisiert werden.

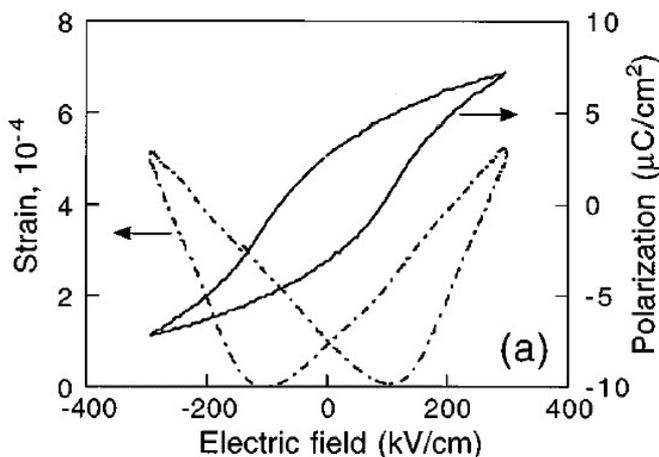


Abb. 3.2.2: Dielektrische und piezoelektrische Antwort eines SBT-Volumenkristalls auf ein externes elektrisches Feld (aus [Kholkin 1997]). Die Hysterese tritt dabei als intrinsisches ferroelektrisches Phänomen bei allen Antwortfunktionen auf.

Entsprechend dem Verhalten ihrer Kenngrößen der Antwortfunktionen am Phasenübergang lassen sich Ferroelektrika unterscheiden in *eigentliche* und *uneigentliche* Ferroelektrika. Eigentliche Ferroelektrika sind dabei solche, deren Kenngrößen am Phasenübergang divergieren. Weitere übliche Klassifizierungen finden sich hinsichtlich der Kristallchemie (nach dem Auftreten von Wasserstoffbrücken- bzw. Sauerstoff-Doppel-Bindungen), hinsichtlich der Kristallsymmetrie der ferroelektrischen Phase (nach der Anzahl der möglichen Polarisierungsachsen in „einachsig“ oder „mehrachsig“ polare Ferroelektrika) oder hinsichtlich der Kristallsymmetrie der paraelektrischen Phase (nach dem Vorhandensein von Zentrosymmetrie).

Gängig ist es auch, Ferroelektrika anhand ihres Phasenübergangsverhaltens zu klassifizieren, wobei man diffusionslose (displazive) von Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen unterscheidet. Erstere verursachen eine strukturelle Änderung durch die *kollektive* Bewegung von Atomen im Kristall, während Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen durch die *individuelle* statistische Umverteilung von

Atomen auf Gitterplätze mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit charakterisiert sind. In beiden Fällen ist die Umwandlung mit einer Symmetrieänderung des Kristallgitters verbunden. Der Hauptteil der bekannten ferroelektrischen Umwandlung ist allerdings primär von *displaziver* Natur.

Name	Formeldarstellung	T_C [°C]
Bariumtitanat	$BaTiO_3$	120
Lithiumniobat	$LiNbO_3$	1210
Kaliumdihydrogenphosphat (KDP)	KH_2PO_4	-150
Rochelle Salz (Seignette-Salz)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	24
Triglycinsulfat (TGS)	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49
Natriumnitrit	$NaNO_2$	164

Tabelle 3.1: Beispiele für Ferroelektrika (nach [Strukov 1998]). Deutlich wird vor allem die Verschiedenheit sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch in den physikalischen Eigenschaften (am Beispiel von T_C).

3.3. Thermodynamik der ferroelektrischen Umwandlung

Unabhängig von der 1937 von Lev Landau entwickelten phänomenologischen Theorie zur Beschreibung von kontinuierlichen, symmetriebrechenden Phasenübergängen [Landau 1937], wurde von Devonshire 1949 eine thermodynamische Beschreibung explizit für ferroelektrische Übergänge angegeben [Devonshire 1949] [Devonshire 1951]. In der sogenannten Landau-Devonshire Theorie der ferroelektrischen Phasenübergänge wird angenommen, dass sich die freie Helmholtz Energie F eines ferroelektrischen Systems in der Nähe des Übergangs nach dem makroskopischen Ordnungsparameter „Polarisierung“ in eine Potenzreihe

$$F(P, T, E) = -EP + c + AP^2 + BP^4 + CP^6 \quad (3.1)$$

entwickeln lässt. Dabei bezeichnet P die Polarisierung, T die Temperatur, E ein beliebiges elektrisches Feld und c eine Konstante.¹² Im Prinzip sind alle Koeffizienten A , B , und C temperatur- und feldabhängig; eine Beschreibung der wesentlichen Effekte kann jedoch bereits erfolgen, wenn man die (vergleichsweise schwache) Abhängigkeit von B und C vernachlässigt und sich beschränkt auf

$$A = A(T) = A_0(T - T_C), \quad (3.2)$$

mit der Curie-Temperatur T_C und einer Konstanten A_0 . Das Vorzeichen des Koeffizienten B bestimmt dabei die funktionelle Form des thermodynamischen Potentials F und klassifiziert Phasenübergänge zweiter Ordnung durch $B > 0$ und erster Ordnung durch $B < 0$. Im ersten Fall werden lokale Minima

im Potentialverlauf erst unterhalb der Curie-Temperatur ausgebildet, was dazu führt, dass sich der Erwartungswert η des Ordnungsparameters am Curie-Punkt kontinuierlich (bei Null beginnend) ändert (Abb. 3.3.1). Im zweiten Fall sind bereits oberhalb der Curie-Temperatur lokale Minima im Potentialverlauf vorhanden, weshalb am Phasenübergang eine diskontinuierliche Änderung von η (von Null auf einen endlichen Wert) zu beobachten ist. Curie-Punkt T_C und Phasenübergangstemperatur T_0 stimmen dann nicht mehr überein.

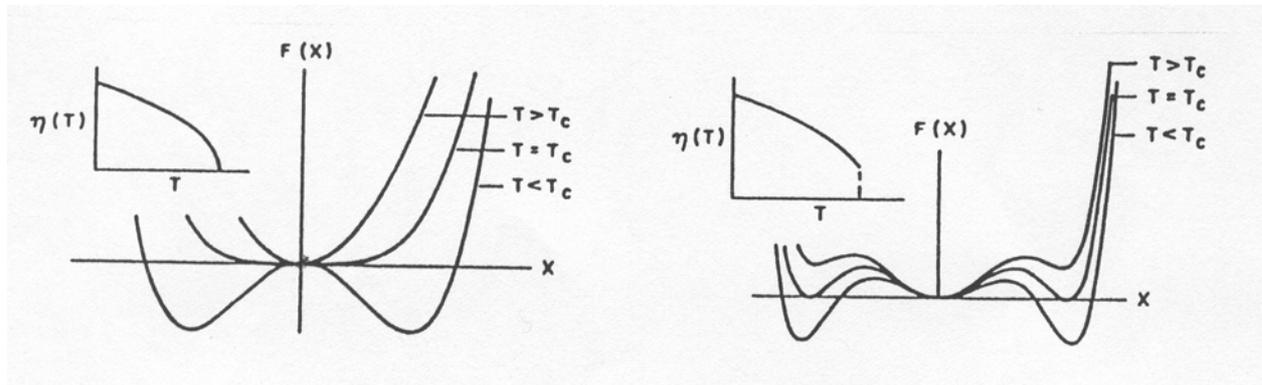


Abb. 3.3.1: Verhalten des thermodynamischen Helmholtz-Potentials F eines ferroelektrischen Systems für Phasenübergänge erster Ordnung (rechts) und zweiter Ordnung (links). Im jeweiligen Bildausschnitt ist der Erwartungswert η des Ordnungsparameters „Polarisierung“ dargestellt (nach [Scott 2000])

Eine Minimierung der freien Energie bezüglich des Ordnungsparameters führt (unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung) schließlich auf

$$P(T) = P(0) (1 - T/T_C)^{1/2}. \quad (3.3)$$

Mit Rückgriff auf die Definition der dielektrischen Suszeptibilität χ (bzw. ϵ) durch $P(T, E) = \chi(T) E$ erhält man statt (3.3) das bekannte Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi(T) = \chi(0) (T_C / (T - T_C)). \quad (3.4)$$

¹² Im Rahmen der hier gewählten thermodynamischen Beschreibung wird durch den Wechselwirkungsterm EP zusätzlich die am System durch externe Felder geleistete Arbeit berücksichtigt.

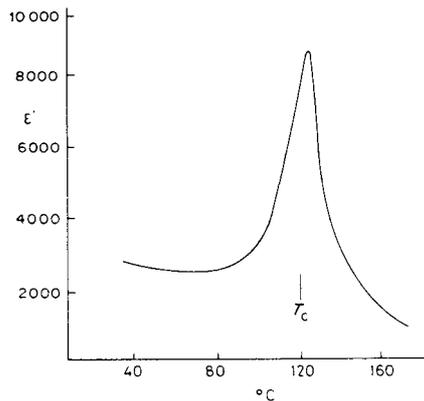


Abbildung 3.3.2: Curie-Weiss-Verhalten der dielektrischen Suszeptibilität am Beispiel von BaTiO_3 (nach [Trilley 1996]). Aufgrund des diskontinuierlichen Charakters des Phasenübergangs können sich die Curie-Konstanten oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs unterscheiden und man erhält verschiedenes Temperaturverhalten je nach Annäherung an den Phasenübergang oberhalb oder unterhalb T_C (siehe Text).

Das Ergebnis dieses phänomenologischen Ansatzes, die Divergenz der Suszeptibilität am Curie-Punkt nach (3.4), ist allgemein gültig für Phasenübergänge, die sich im Rahmen eines ‚Mean-Field‘ Modells beschreiben lassen, i.e. bei denen die auftretenden Wechselwirkungen innerhalb des Systems durch ein gemittelt Ein-Teilchen Gesamtpotential substituiert werden können.¹³ Im Fall der Ferroelektrika ist diese Mittelung durch die primär auftretenden langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen legitimiert. Kurzreichweitige Wechselwirkungen führen zu Modifikationen des Temperaturverhaltens und es gilt allgemeiner

$$\chi(T) = \chi(0) (T_C / (T - T_C))^\gamma, \quad (3.4)$$

mit $\gamma = 1$ für Mean-Field-Systeme, $\gamma = 7/4$ für 2D Ising-Systeme, und $\gamma \approx 1.38$ für 3D Heisenberg-Systeme [Binney 1993]. In vielen Ferroelektrika ist der Exponent $\gamma = 1$ experimentell bestätigt worden [Chen 1989] [Scott 1991], und selbst ferroelektrische Oberflächen zeigen (bei Berücksichtigung von Depolarisierungsfeldern) keine drastischen Abweichungen, so wie man sie allgemein durch oberflächeninduzierte Fluktuationen des Ordnungsparameters erwarten würde [Kretschmer 1979]. Allerdings kann es aufgrund der komplexen Wechselwirkung lang- und kurzreichweitiger Kräfte im ferroelektrischen Kristall zur Modifizierung des Exponenten kommen, insbesondere durch das partielle Ausbilden eines Ordnungs-Unordnungs-Charakters im Übergangsverhalten [Errandonea 1980].

3.4. Ferroelektrische Domänen

Der Symmetriebruch bei der ferroelektrischen Umwandlung führt zur Ausbildung einer spontanen Polarisierung durch Minimierung der freien Energie des Systems. Allerdings können intrinsische Depolarisierungsfelder (im perfekten Kristall z. B. in Form von Grenzflächenladungen) und

¹³ Das ist der Fall, wenn Fluktuationen des Ordnungsparameters das physikalische Systemverhalten nicht dominieren.

Realstruktureffekte wie defekt- oder grenzflächeninduzierte Verspannungen dazu führen, dass die Bildung von Gebieten unterschiedlicher Polarisierung (*Domänen*) gegenüber einer einheitlichen Polarisierung energetisch bevorzugt ist [Roitburd 1976]. Der Abbau elastischer Energien (von Verspannungen an Korngrenzen oder Grenzflächen) wird dabei durch die Ausbildung einer spezifischen Domänenkonfiguration erreicht. Die Form und die Struktur der ausgebildeten Domänen ist intrinsisch mit den ferroelektrischen Eigenschaften des Materials verbunden [Pertsev 1996] [Pertsev 1997a] und wird dabei selbst stark von der zugrundeliegenden Symmetrie der ferroelektrischen Phase, sowie von den elektrischen und mechanischen Randbedingungen an den Kristall beeinflusst. Gerade in dünnen Filmen ist daher ein Einbeziehen der Domänenbildung unerlässlich, da dort sowohl hohe Depolarisierungsfelder als auch starke Spannungsfelder an den Grenzflächen auftreten können [Roytburd 1999]. In epitaktischen Systemen können die durch Gitterfehlpasungen induzierten Verspannungen beispielsweise durch das Ausbilden einer Domänenstruktur mit verzwilligten Grenzflächen (*Domänenwände*) relaxiert werden¹⁴ [Speck 1994] [Pertsev 1997b].

Die Domänenkonfiguration des jungfräulichen Zustandes bildet sich nach dem Wachstumsprozess beim Abkühlen durch Nukleation am ferroelektrischen Phasenübergang aus. Da gerade dort starke Spannungen aufgebaut werden, die bei weiterem Abkühlen (z. B. durch den Einbau von Versetzungen oder durch eine große thermische Fehlpassung zwischen Film und Substrat) noch signifikanten Änderungen unterliegen können, ist dieser Zustand in der Regel thermodynamisch metastabil [Shirane 1993].

3.5. Ferroelektrische Dünne Filme

Dünne ferroelektrische Filme haben während der letzten 15 Jahre erneut große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Von der Anwendung her gesehen sind ihre ferroelektrischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften attraktiv für eine Vielzahl von mikroelektronischen und mikroelektromechanischen (MEM) Technologien (vgl. Kap. 3.6). Andererseits sind sie durch ihr grundlegend von Volumenkristallen unterschiedliches Verhalten ein interessantes Modellsystem für fundamentale Fragen der Festkörperphysik.

Hauptinflussfaktor auf die physikalischen Eigenschaften in dünnen Filmen ist ihr *Spannungszustand*. Inhomogene Spannungsfelder führen demnach zum Beispiel zu Veränderungen der Curie-Temperatur, sowie zu einer Ausschmierung der paraelektrischen-ferroelektrischen Phasenumwandlung [Desu 1994] [Kanata 1987] [Lu 1996]. Durch die geeignete Wahl von extrinsischen Verspannungen kann somit in einem zunächst paraelektrischen System Ferroelektrizität induziert werden [Abe 1995] [Kim 1998] [Jun 2000]. Weitere Auswirkungen von Verspannungen auf elektrische und optische

¹⁴ Ferroelektrische Domänenwände sind mit einigen Gitterkonstanten im Vergleich zu magnetischen Domänenwänden (einige hundert Gitterkonstanten) sehr dünn. Grund dafür ist die Dominanz des Anisotropie Terms (einschließlich den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) gegenüber dem Term der elektronischen Austauschwechselwirkung, der im Fall des Magnetismus die parallele Anordnung der Magnetisierungsorientierung bevorzugt (siehe z. B. [Shirane 1993]).

Eigenschaften wurden in einer Vielzahl von Experimenten nachgewiesen [Sakashita 1993] [Desu 1993] [Desu 1994] [Lu 1996]. Der jeweilige Ursprung der auftretenden Spannung ist dabei vielschichtig und reicht von Korngrenzen im Volumen des Films über Fehlpassungen zwischen Film- und Substratgitterkonstante zu Fehlpassungen thermischer Natur, i.e. unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, die gerade wegen des Wachstums der Filme bei höheren Temperaturen eine bedeutende Rolle spielen. Dominierend ist in den meisten Fällen allerdings der Spannungszustand der Grenzflächen.

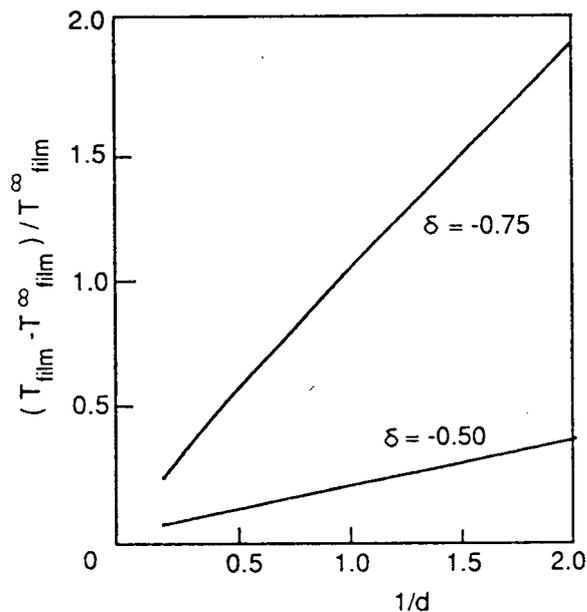


Abb. 3.5.1: Variation der Curie-Temperatur als Funktion der Schichtdicke d und für unterschiedliche Wechselwirkungsparameter δ (nach [Tilley 1996]). Die Differenz der Curie-Temperatur des Films zum Volumen skaliert dabei mit $1/d$.

Der Einfluss von Grenzflächen auf das Phänomen der Ferroelektrizität wurde erstmals von *Binder* im Rahmen der Landau-Theorie diskutiert [Binder 1981] und in den Folgejahren weiter ausgebaut [Tilley 1984] [Scott 1988] [Zhong 1994]. Variationen im Polarisationsprofil $P(z)$ werden dabei in der Entwicklung der freien Energie nach Gleichung (3.1) durch einen zusätzlichen Gradiententerm der Polarisierung berücksichtigt.¹⁵ Die Wechselwirkung mit der Grenzfläche wird durch einen phänomenologischen Parameter δ beschrieben, mit dessen Hilfe die wesentlichen Charakteristika dünner Filme nachgezeichnet werden können¹⁶, wie z. B. die Skalierung der Curie-Temperatur mit der Schichtdicke (Abbildung 3.5.1). Die Anbindung von δ an reale Systemparameter wie Defektdichte, Spannungstensoren oder Grenzflächenmorphologien war bislang allerdings erfolglos. Erst 1998 gelang *Pertsev et al.* für den Spezialfall eines kubischen Systems mit tetragonaler ferroelektrischer Phase auf einem kubischen Substrat eine thermodynamische Beschreibung unter Berücksichtigung von Realstruktureffekten und insbesondere von Verspannungen [Pertsev 1998]. *Lu et al.* konnte im Rahmen der Landau-Theorie schließlich allgemein zeigen, dass der isolierte Einfluss von inhomogenen Spannungsfeldern genügt, um die physikalischen Unterschiede zwischen

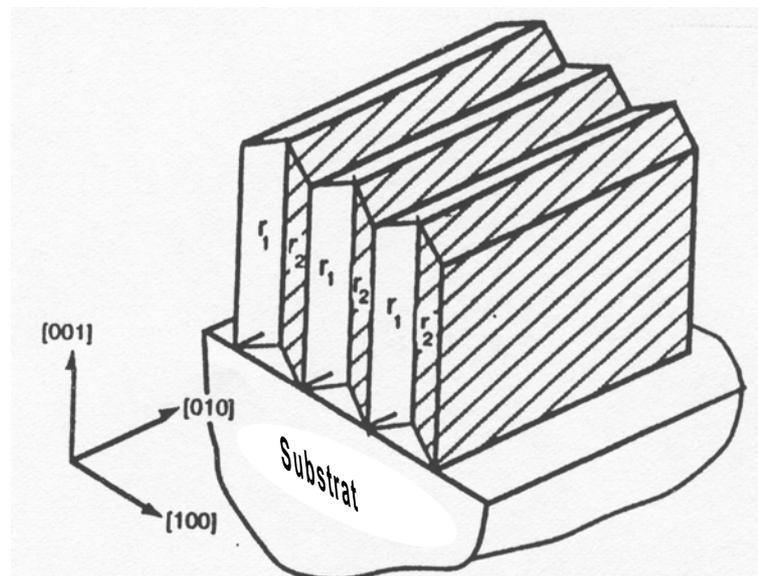
¹⁵ Im einfachsten Fall kann allein die Präsenz einer Oberfläche bei z_0 durch Multiplikation der Heaviside-Funktion u an eine homogene Polarisierung P beschrieben werden, d.h. $P(z) = u(z-z_0)P$.

¹⁶ Eine übersichtliche Zusammenfassung dieser Beschreibung ist beispielsweise in [Tilley 1996] gegeben.

ferroelektrischen dünnen Filmen und Volumenkristallen zu erklären (z. B. die Abhängigkeit der Suszeptibilität von verschiedenen Spannungen bei konstanter Filmdicke, die Variation von T_C als Funktion der Spannung und der Filmdicke oder die Diffusivität des Phasenübergangs) [Lu 2000].

Von besonderem Interesse ist hier die bereits oben erwähnte Tatsache, dass die Domänenkonfiguration direkt an die elastische Energie des ferroelektrischen Systems gekoppelt ist. In verspannten Systemen kann eine Ausbildung von Verzwilligungen der Domänenwände Korrugationen der Oberfläche auf der Nanometer-Skala verursachen (Abb. 3.5.2). Ein dazu analoges Phänomen ist das Ausbilden eines Oberflächenreliefs bei der ferroelastischen Umwandlung in martensitischen Materialien. Es ist bislang nicht klar, ob durch intrinsische Grenzflächendefekte dieser Art Auswirkungen auf ferroelektrische Eigenschaften dünner Filme zu erwarten sind. Ein Hauptteil der vorliegenden Arbeit ist der Untersuchung von Grenzflächeneffekten in ferroelektrischen Filmen gewidmet.

Abbildung 3.5.2: Entstehung von Oberflächenkorrugationen durch Bildung von Verzwilligungen der Domänenwände innerhalb der Filmebene. Gezeigt sind Berechnungen für (100)-Domänen eines pseudokubischen, ferroelektrischen PZT Films auf kubischem Substrat (aus [Scott 2000]).



Bei weiter Reduzierung der Schichtdicke müssen durch Grenzflächenladungen induzierte Depolarisierungsfelder berücksichtigt werden, die die Stabilität der ferroelektrischen Phase erheblich beeinträchtigen können. Gerade bei defektreichen (und somit ladungsträgerreichen) Filmen kann die ferroelektrische Phase bei endlichen Filmdicken vollständig unterdrückt werden. Wie *Ghosez und Rabe* jedoch erst kürzlich eindrucksvoll gezeigt haben, kann im besonderen Fall perfekter Grenzflächen eine Umkehrung des Effekts, d.h. eine Stabilisierung der Ferroelektrizität gerade in dünnen Schichten einsetzen [Ghosez 2000b]. Experimentell wurde dieses Phänomen bereits von *Tybell et al.* mittels AFM-Messungen an PZT-Filmen von nur 15 Einheitszellen Dicke nachgewiesen [Tybell 1999].

3.6. Anwendungen

Ferroelektrika zeichnen sich dadurch aus, dass ihre wichtigsten physikalischen Kenngrößen elektrisch veränderbar sind, was eine breite Palette von Anwendungen ermöglicht. Zumeist basieren diese Anwendungen heutzutage auf der Verwendung dünner ferroelektrischer Filme, insbesondere in zukunftssträchtigen nicht-flüchtigen Speichertechnologien als *ferroelektrische Speicher*.¹⁷ Neben dem Vorteil der Miniaturisierung erlaubt der Einsatz dünner Filme nämlich, durch Anlegen bereits geringer Spannungen zwischen den Grenzflächen des Films hinreichend große Feldstärken im Ferroelektrikum zu erzeugen. Zum Umschalten zwischen zwei Polarisierungszuständen werden bei gängigen Filmdicken im Bereich von 100 nm weniger als 5 V benötigt, was dem Arbeitsbereich bestehender integrierter Logik-Schaltkreise (CMOS-ICs) auf Silizium-Basis entspricht. Herkömmliche RAM-Bausteine können somit im Prinzip als ferroelektrische Speicherzellen verwendet werden, die aufgrund der remanenten Polarisierung Information auch nach Abschalten der Stromzufuhr permanent, i.e. nicht-flüchtig, speichern (*non-volatile (NV)FeRAMs*). In der technischen Umsetzung greift man zur vollständigen Isolierung einzelner Speicherzellen in NV-FeRAMs gegeneinander mittlerweile auch auf andere Techniken zurück. Der „Schreib“-Vorgang in den ferroelektrischen Speicher erfolgt in der Regel elektrisch, wohingegen der gespeicherte Polarisierungszustand sowohl elektrisch als auch optisch ausgelesen werden kann. Im Vergleich zu magnetischen Domänen sind die Wände ferroelektrischer Domänen nur wenige Einheitszellen dick, was (verglichen mit gängigen magnetischen Speichern) wesentlich höhere erreichbare Speicherdichten zur Folge hat. Zusätzlich zeichnen sie aufgrund des verschwindend kleinen Leckstroms geringen Energieverbrauch, sowie schnelle Umschaltzeiten im Nanosekunden-Bereich ferroelektrische Speicher als Speichertechnologie der nächsten Generation aus. Derzeit kommerziell hergestellte FeRAM-Bausteine erreichen eine Speicherkapazität von 1 Mbit mit Zugriffs- und Schreibzeiten von 60 ns bei einer Arbeitsspannung von 1.1 V (im Vergleich zu Zugriffs- bzw. Schreibzeiten von 120 ns bzw. 10 ms bei Betriebsspannungen von 4.5 V für herkömmliche EEPROM-Speicher) [Scott 2000].

Aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten ϵ werden Ferroelektrika auch als *Dielektrikum* zur Verbesserung bestehender (flüchtiger) DRAM-Speicherbausteine eingesetzt. In der Entwicklung ist zur Zeit noch ihr Einsatz als alternatives Gate-Dielektrikum in herkömmlichen MOSFETs, in denen eine weitere Miniaturisierung aufgrund der unzureichenden Materialeigenschaften des bisher verwendeten SiO_2 (kleines ϵ , hohe Leckströme) nicht mehr möglich ist. Eine weitere Reduzierung der Schichtdicke führt dort aufgrund des kleinen ϵ zu einem Unterschreiten der notwendigen Mindestkapazität, sowie zu einer drastischen Zunahme des Leckstromes. Weitere Anwendungen basieren auf den übrigen Antworteeigenschaften ferroelektrischer Materialien, z. B. der Piezoelektrizität in *mikro-elektromechanischen Aktoren* und in durch Oberflächenwellen (SAW) angeregte *Mikrowellengeneratoren* (z.B. in der Mobilfunktechnologie), der Pyroelektrizität in *Infrarot-Sensoren* oder den elektro-optischen Eigenschaften in *optischen Schaltern* [Scott 1998].

¹⁷ Eine detaillierte Übersicht zur konkreten Nutzung von Ferroelektrika als Speichermedium wurde zum Beispiel von Scott gegeben [Scott 2000].

Technische Limitierungen sind augenblicklich noch durch die starke Abhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften dünner Filme von deren Dicke und Herstellungsparameter gegeben (siehe oben).

4. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)

Die groß-industrielle Umsetzung ferroelektrischer Speichertechnologien beruht auf der Integration des Ferroelektrikums in bestehende CMOS-Bauteile und auf der größtmöglichen Kompatibilität mit deren Herstellungsprozessen. Gerade der standardisierte Gebrauch von Platin-Elektroden erwies sich jedoch bei den ursprünglich verwendeten ferroelektrischen Materialien wie $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) oder $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) aufgrund starker Diffusions- und Ladungseffekte an den Grenzflächen und daraus resultierender Alterungserscheinungen im Speicherverhalten¹⁸ als zunächst unüberwindbares Hindernis. Ein Durchbruch auf diesem Sektor gelang *A-Paz de Araujo et al.* mit der Entdeckung, dass das Ferroelektrikum $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) bis zu einer Dicke von 100 nm durch seine vergleichsweise komplexe Perowskitstruktur entstehende Oberflächenladungen ausgleichen kann und dadurch selbst nach 10^{12} Schreib- und Lesezyklen mit Pt-Elektroden keine Anzeichen von Ermüdung in der Nettopolarisierung aufweist [de Araujo 1995]. Seitdem ist SBT in den Mittelpunkt des Interesses sowohl der Grundlagenforschung, als Modellsystem für elektrisches Zykeln ohne Ermüdungserscheinungen, als auch der industriellen Forschung, als Hoffnungsträger für kommende nicht-flüchtige Speichergenerationen, gerückt. Weitere Anwendungen liegen im Bereich der nichtlinearen optischen Bauteile [Zhang 1999], oder als Wellenleiter für den optisch sichtbaren [Yin 1998] bzw. den Röntgenbereich [Aspelmeyer 2000].

4.1. Kristall- und elektronische Struktur

SBT wurde erstmals 1949 von Bengt Aurivillius synthetisiert und kristallographisch charakterisiert [Aurivillius 1949]. Es gehört zur Familie der sogenannten Aurivillius-Phasen, i.e. Wismutoxid-Schichtstrukturen mit der chemischen Formeleinheit $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ bei ganz- oder halbzahligen Aurivillius-Parameter n . In der ferroelektrischen Phase besitzen die Aurivillius-Strukturen flächenzentriert-orthorhombische Kristallsymmetrie, die sich vereinfacht auch durch eine raumzentriert-tetragonale Struktur (‘pseudotetragonal’) beschreiben lässt.¹⁹ Die Einheitszelle (in der pseudotetragonalen Beschreibung bestehend aus zwei Formeleinheiten, in der orthorhombischen Beschreibung aus vier) ist aus insgesamt $n-1$ perowskitischen Blöcken der Stöchiometrie ABO_3 aufgebaut, die sich mit Bi_2O_2 -Zwischenschichten abwechseln, die senkrecht zur pseudotetragonalen Achse des Kristalls ausgerichtet sind [Tachiki 1996] [Ross 1996] [Seong 1998]. Strukturen dieser Art sind bislang für die Ionen A : Na^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , K^+ und Bi^{3+} , und B : Ti^{4+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Fe^{5+} und Nb^{5+} bekannt [Tabelle1].

¹⁸ Bekannte Fehlmechanismen sind Ermüdungserscheinungen im Hinblick auf Polarisierung (engl. ‚fatigue‘), sowie das irreversible Aufprägen einer Vorzugspolarisierung (engl. ‚imprint‘).

¹⁹ Die pseudotetragonale Struktur ermöglicht eine einfache und nahezu vollständige kristallographische Charakterisierung der Aurivillius-Phasen. Die hohe Symmetrie erlaubt jedoch keine Ausbildung einer polaren Achse und somit die Beschreibung von Ferroelektrizität [Moret 1998].

Aurivillius- Parameter n	Stöchiometrie	Gitterkonstante (orthorhombische Darstellung) [Å]		
		a	b	c
2	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	5.5306(5)	5.5344(5)	24.9839(24) ^a
	$\text{SrBi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$	5.514	5.517	24.932 ^b
	$\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$	5.512	5.508	24.994 ^b
3	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.41	5.45	32.83 ^c
4	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	5.46	5.46	41.8 ^d
5	$\text{NaBi}_5\text{Nb}_4\text{O}_{18}$	5.47	5.47	26.94 ^e

Tabelle 4.1: Beispiele für Aurivillius-Phasen mit unterschiedlichem Aurivillius-Parameter n . Die Gitterkonstanten beschreiben die orthorhombischen Einheitszellen der perowskitischen Schichtsysteme und sind zitiert aus ^a[Shimakawa 1999], ^b[Li 2001], ^c[Hellwege 1981], ^d[Satyalakshmi 1999], und ^e[Aurivillius 1949]. Für das untersuchte SBT ($n = 2$) sind auch nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen aufgeführt.

In SBT ($n = 2$) ist das A -Ion Sr^{2+} (analog zur Perowskitstruktur z.B. in SrTiO_3) von 12 Sauerstoff-Ionen umgeben. Das B -Ion Ta^{5+} ist oktaedrisch mit sechs Sauerstoff-Ionen koordiniert, von denen $O(1)$ und $O(2)$ an jeweils zwei Tantal-Ionen gebunden sind (analog zur Perowskitstruktur), $O(3)$ hingegen nur an eines (Abbildung 4.1). $O(4)$ bildet zusammen mit Bi eine gewellte (engl. *rippled*) Wismutoxid-Schicht, in der die Bi-Ionen alternierend oberhalb und unterhalb der durch die $O(4)$ -Ionen aufgespannten Ebene liegen [Aurivillius 1949] [Subbarao 1961] [Subbarao 1962] [Newnham 1973] [Rae 1992]. Diese spezielle Geometrie der $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Schichten resultiert aus der elektronischen Konfiguration des Bi^{3+} -Kations²⁰, dessen $6s^2$ -Valenzkonfiguration sowohl für die hohe Polarisierbarkeit dieses Kations als auch für dessen stereochemische Aktivität verantwortlich ist [Pirovano 2001].²¹

Der displazive ferroelektrische Phasenübergang von tetragonaler (Raumgruppe $I4/mmm$) zu orthorhombischer Symmetrie ($A2_1am$) wird von einer weichen Phononenmode induziert [Kojima 1998], bei einer Curie-Temperatur von $T_C = 602$ K für Volumenkristalle [Subbarao 1962]. Sowohl die Bi_2O_2 -Schichten als auch die TaO_6 -Oktaeder werden dabei erheblich verzerrt. Zusätzlich erfahren die TaO_6 -Oktaeder eine Verkippung von ca. 6.5° relativ zur c -Achse innerhalb der bc -Ebene. Wesentlich für die Ausbildung einer spontanen Polarisierung am ferroelektrischen Phasenübergang sind die atomaren Verschiebungen entlang der a -Achse, da Verschiebungen entlang der b - und c -Achse aufgrund der vorhandenen Gleit- und Spiegelebenen keinen Netto-Beitrag zur Polarisierung ergeben können. Die Raumgruppe $A2_1am$ zeichnet somit die a -Achse als polare Achse des Ferroelektrikums aus [Shimakawa 1999]. Allgemein zeigen Aurivillius-Phasen mit geradzahligem Aurivillius-Parameter n keine spontane Polarisierung entlang der c -Achse, wohingegen ungeradzahliges n mit einer nicht-

²⁰ $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$

²¹ Auffällig sind die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen SBT und dem Bi-basierten Kuprat-Supraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [Cardona 1998].

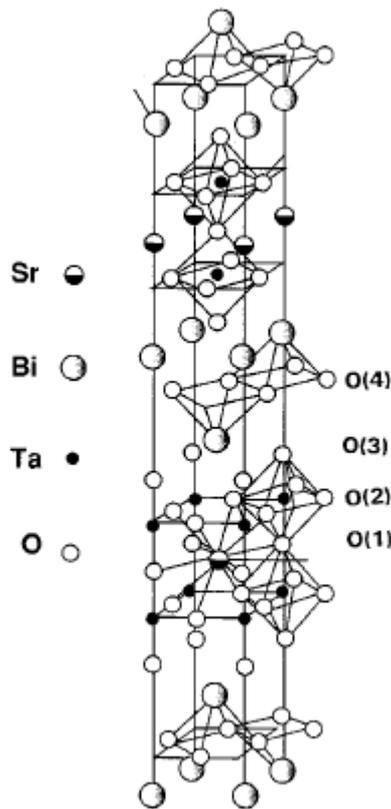


Abbildung 4.1.1: Kristallstruktur von $SrBi_2Ta_2O_9$ (aus [Robertson 1996]).

verschwindenden Polarisierung entlang der c -Achse verbunden ist [Ramesh 1991] [Tabata 1996] [Pignolet 2000].²²

Analog zu den einfachen ferroelektrischen Perowskiten wie BaTiO₃ ist die relative Verschiebung des Ta-Ions innerhalb der TaO₆-Oktaeder (i.e. entlang einer O-Ta-O-Bindung in der ab -Ebene) hauptverantwortlich für die Ferroelektrizität von SBT. Das dadurch entstehende Dipolmoment induziert eine Verschiebung des leicht polarisierbaren Bi-Ions entlang der Bi-O-Bindungen, was zu einer Selbstverstärkung der ferroelektrischen Polarisierung führt. Es sei darauf hingewiesen, dass trotz des größeren Netto-Anteils der Bi-O-Bindungen an der Gesamtpolarisierung von SBT der Ursprung der Ferroelektrizität in den perowskitischen Sr-Ta-O-Blöcken liegt²³ [Robertson 1996] [Rae 1992] [Withers 1991]. Die elektronischen Eigenschaften hingegen, wie z. B. Band-Lücken oder effektive Masse, werden vorwiegend von den Bi-O-Schichten bestimmt [Robertson 1996].

Die Struktur der für SBT auftretenden ferroelektrischen Domänen, i.e. Bereiche von Einheitszellen gleicher

Polarisierung, lässt sich aus der vereinfachten pseudotetragonalen Beschreibung mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen ableiten. Die fünf erlaubten Konfigurationen auftretender Domänenwände sind dabei Antiphasen-Grenzen, i.e. benachbarte Einheitszellen, die entlang der Polarisationsrichtung gegeneinander versetzt sind, 180°-Domänenwände, i.e. benachbarte Einheitszellen mit antiparalleler Polarisierung, 90°-Domänenwände, und jeweils eine Kombination von Antiphasen-Grenzen mit 180°- und 90°-Domänenwänden [Liu 1999].

4.2. Ferroelektrische Eigenschaften

Auf die Ferroelektrizität von SBT hat erstmals Smolenskii hingewiesen [Smolenskii 1959]. Die hohen Werte der remanenten Polarisierung P_r , sowie kleine Koerzitivfeldstärken E_c in Verbindung mit kleinen Leckströmen qualifizieren das Material für die Anwendungen als ferroelektrisches Speichermedium. Typische Werte für die hier untersuchten Proben liegen bei $2P_r \approx 20 \mu\text{C cm}^{-2}$ (bei

²² Dieses Verhalten wird auch bei der Orientierungsabhängigkeit der piezoelektrischen Antwort beobachtet [Pignolet 2000].

²³ Tantalate sind intrinsische Ferroelektrika, nicht jedoch Wismutate.

einer Variation der Feldstärke von $\pm 3 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$), $2E_c \approx 1 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$, sowie Leckstromdichten unterhalb von $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ bei einem angelegten Feld von $1.1 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ [Schindler 1997] [Hartner 1998].²⁴

Es ist darauf hinzuweisen, dass sämtliche physikalischen Eigenschaften mit der jeweiligen Realstruktur der Probe korrelieren: sie sind einerseits durch die strukturelle Anisotropie von SBT stark von der Kristallorientierung abhängig [Shimakawa 1999], andererseits werden sie durch Korngrößen, Elektrodenmaterial oder chemische Zusammensetzung (nicht-stöchiometrische Phasen) beeinflusst [Chen 1997] [Desu 1996]. Letzteres wird mittlerweile gezielt eingesetzt, um die ferroelektrischen und elektrischen Eigenschaften von SBT zu optimieren [Atsuki 1995] [Noguchi 1996] [Noda 1999]. Ein Überschuss an Bi erhöht im allgemeinen die remanente Polarisierung, insbesondere bei gleichzeitigem Sr-Mangel [Watanabe 1995] [Atsuki 1995] [Bu 1999]. Bi^{3+} -Ionen werden zum einen vorwiegend in die Bi_2O_2 -Schichten eingebaut und ersetzen zum anderen fehlende Sr^{2+} -Ionen (Ionenradius $r_{\text{Sr}} = 1.4 \text{ \AA}$) im Perowskit-Untergitter [Rodriguez 1996] [Noguchi 2000] [Miura 1998] [Shimakawa 1999]. Der kleinere Ionenradius von Bi^{3+} ($r_{\text{Bi}} = 1.3 \text{ \AA}$) führt zu erhöhter Fehlpassung der Perowskitblöcke mit den (durch Überschuss-Bi aufgeweiteten) Bi_2O_2 -Schichten, was eine verstärkte Verzerrung der TaO_6 -Oktaeder und somit eine Vergrößerung der ferroelektrischen Polarisierung zur Folge hat [Shimakawa 1999]. Eine zusätzliche Folge des Bi-Überschusses ist die Stabilisierung der ferroelektrischen Phase mit steigender Bi-Konzentration und somit eine kontinuierliche Erhöhung der Curie-Temperatur [Kojima 1999]. Da dies vor allem Einfluss auf Nukleation und Kornwachstum hat, sind neben der spontanen Polarisierung auch elektrische Eigenschaften – die primär entlang Korngrenzen verlaufen - und Grenzflächenmorphologien stark von der Stöchiometrie abhängig [Chen 1997] [Hase 1997] [Noguchi 1996] [Rodriguez 1996] [Li 2001]. Die “ideale Zusammensetzung” hinsichtlich remanenter Polarisierung, Korngröße, Mikrostruktur, elektrischer Eigenschaften und Grenzflächeneigenschaften wird für SBT-Filme einer Dicke von ca. 200 nm in der Literatur verschieden mit $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ [Noguchi 1996] [Bu 1999] oder $\text{SrBi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ [Li 2000] [Li 2001] angegeben.

Die Hauptattraktivität zur Verwendung von SBT in zukünftigen, nicht-flüchtigen Speichertechnologien besteht allerdings in dessen Eigenschaft, selbst nach 10^{12} Zyklen der elektrischen Polarisierung keinen Verlust in der polarisierbaren Gesamtladungsmenge (*fatigue*) aufzuweisen [de Araujo 1995]. Im allgemeinen sind für ferroelektrische Oxide drei unabhängige Mechanismen für die Ausbildung dieser Alterungserscheinung bekannt:

- (1) Der Abbau intrinsischer elastischer Energie (und somit die Minimierung der freien Energie) durch die Relaxierung von 90° Domänenwänden zu 180° Domänenwänden; die damit verbundene Reorientierung der Domänen führt zu einer Verringerung der umschaltbaren Polarisierung [Arlt 1991] [Arlt 1993]. Ein analoger Mechanismus ist das Haften (engl. *pinning*) von 180° Domänenwänden durch Spannungsfelder oder elektrisch geladene Defekte (z.B. Sauerstoff-Leerstellen) [Yoo 1993] [Mihara 1994] [Warren 1994]. Die an den Domänenwänden auftretenden elektrostatischen Potentiale sind auch stark genug, um Ladungsträger zu binden und damit die Domäne zu immobilisieren [Dimos 1994].

²⁴ Aufgrund der starken Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Kristallorientierung und Realstruktureffekten beziehen sich diese Werte auf die im Rahmen dieser Arbeit relevanten polykristallinen

- (2) Die sukzessive Orientierung von Dipolen, die durch Fehlstellen im Kristall (insbesondere Sauerstoff-Fehlstellen) vorhanden sind; die Kinetik des Umpolens (im Sekundenbereich) findet für diese Dipole um mehrere Größenordnungen über der Kinetik der Ausbildung einer polaren Einheitszelle durch Verzerrung statt, was bei schnelleren Schaltvorgängen zur Reduzierung der effektiv schaltbaren Polarisierung führt [Arlt 1993] [Plessner 1956] [Scott 1989] [Duiker 1990].
- (3) Die Anhäufung von Raumladungen an der Ferroelektrikum-Elektroden-Grenzfläche; dieser Influenzeffekt führt zu einer Abschirmung der externen Felder und somit zu einer Verringerung der ferroelektrischen Polarisierung (ähnlich dem Ursprung des pyroelektrischen Effektes) [Postnikov 1968] [Kudzin 1975] [Stewart 1970] [Lohkamper 1990]. Darüber hinaus kann die erhöhte Raumladung bei der Verwendung von Pt-Elektroden zur Oxidation der Elektrode führen.

Das Fehlen dieses Alterungseffektes bei SBT ist –verglichen beispielsweise mit PZT– im wesentlichen auf ein schwaches Haften der Domänenwände zurückzuführen, was eine Aufhebung des ‚Pinning‘-Effekts (engl. *unpinning*) bereits in kleinen externen elektrischen Feldern zur Folge hat. Ursachen dafür sind sowohl die niedrigen Energien, die mit der Bindung elektrisch aktiver Defekte an Bi^{3+} -Ionen und Ta^{5+} -Ionen einhergehen [Robertson 1996], als auch die Stabilität der TaO_6 -Oktaeder, was zu einer reduzierten Ausbildung von Sauerstoff-Leerstellen und somit potenzieller Pinning-Zentren führt [Park 1999] [Kang 1999]. Die Immobilisierung und die Mobilisierung (engl. *unpinning*) von Domänen sind unter dem Einfluss externer Felder konkurrierende Prozesse. Findet, wie bei SBT der Fall, das Mobilisieren auf kürzeren Zeitskalen als das Immobilisieren statt, kann kein Domänen-induzierter Alterungsprozess im Umschaltverhalten auftreten [Dimos 1996] [Al-Shareef 1996].

Die Entstehung der Alterungseffekte primär durch Defektstrukturen macht ihre Sensibilität hinsichtlich Realstrukturparametern wie Mikrostruktur [Basantakumar 1999] [Al-Shareef 1994], Filmdicke [Larsen 1994] oder Elektrodenmaterial (siehe Kapitel 6.3.3) verständlich. Die detaillierten Mechanismen des Zusammenspiels zwischen Funktionalität und Realstruktur sind allerdings nach wie vor unverstanden, weshalb es auch Ziel dieser Arbeit war, ein weiterführendes Verständnis dieser Problematik insbesondere im Hinblick auf die Struktur der Grenzflächen ferroelektrischer Filme zu erlangen.

4.3. Probenbeschreibung

Die untersuchten polykristallinen SBT-Filme wurden von der Firma INFINEON TECHNOLOGIES mit Hilfe eines Metall-Organischen Depositionsverfahrens (MOD) hergestellt [Amanuma 1995]. SBT wird dabei in Form einer kommerziellen MOD-Lösung²⁵ in einem Spin-Coating-Prozess auf den Substrat-Wafer aufgebracht und nach einer Sequenz schneller thermischer Behandlungen (‘Rapid Thermal Processing’, RTP) zur Verkleinerung der Korngrößen [Watanabe 1997] [Yang 2000] bei

SBT-Filme aus dem Herstellungsprozess der Firma INFINEON TECHNOLOGIES mit Schichtdicken zwischen 60 und 200 nm.

²⁵ hier von der Firma Kojundo Corp.

800°C in Sauerstoff-Atmosphäre kristallisiert.²⁶ Als Substrat dient das Elektrodenschichtsystem Pt/Ti/SiO₂/Si, das aufgrund der kombinierten Eigenschaften von Pt und Ti sowie der Verwendung von Si-Wafern mittlerweile standardmäßig als untere Kontaktelektrode in integrierten ferroelektrischen Systemen eingesetzt wird (Abbildung 4.3.1).

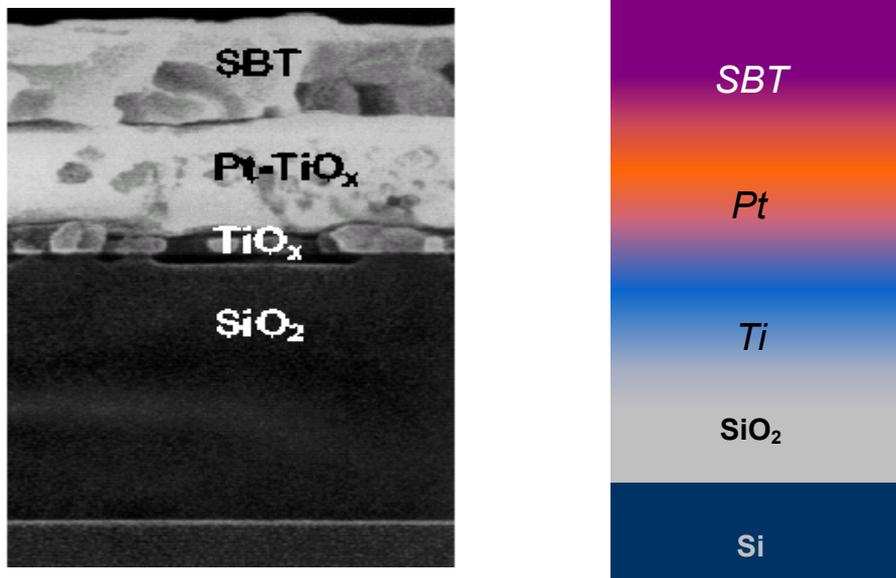


Abbildung 4.3.1: Schematische Darstellung des Probenschichtsystems (rechts) und SEM-Aufnahme einer Probe nach SBT-Abscheidung und Wärmebehandlung bei 800°C (links). Die Aufnahme wurde von der Firma Infineon Technologies AG erstellt. Die Elektrodenschichtstruktur im Bild ist aus 200 nm Pt auf 20 nm Ti und 625 nm SiO₂ aufgebaut.

Ti fungiert aufgrund seiner starken Haftung auf SiO₂ (ca. 300 kg·cm⁻²) als Haftvermittler für das gut leitende Pt, das sich durch seine Inertheit gegenüber Oxidation optimal zur Einbettung in weitere Verarbeitungsschritte (z.B. Filmdeposition) anbietet [Kondo 1992]. Die 625 nm dicke SiO₂-Schicht wird zunächst thermisch auf einem Si-Wafer gewachsen. Im Anschluss werden 10 nm Ti bei 450°C und 100 nm Pt bei 550°C durch einen DC Magnetron Sputter-Prozess aufgebracht und einem abschließenden 30-minütigen Heizprozess bei 650°C in Sauerstoff-Atmosphäre unterzogen. Zur Charakterisierung des Substrates standen unbeschichtete Elektrodenstrukturen zur Verfügung, von denen ein Teil der abschließenden Wärmebehandlung unterzogen wurde. Damit war es zusätzlich möglich, durch die Wärmebehandlung induzierte Interdiffusionsprozesse zu untersuchen. Die auf dem Elektrodenschichtsystem abgeschiedenen SBT-Filme wurden mit den nominellen Schichtdicken 60 nm und 180 nm jeweils in den Stöchiometrien SrBi_{2,18}Ta₂O₉ und Sr_{0,9}Bi_{2,18}Ta₂O₉ hergestellt und untersucht (Tabellen 3 und 4).

²⁶ Andere Herstellungsverfahren wie MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) [Li 1996] [Hintermaier 1998], PLD (Pulsed Laser Deposition) [Dat 1995] [Lettieri 1998] oder RFMS (radio-frequency magnetron sputtering) [Moon 1999] werden derzeit hauptsächlich zur Erzeugung einkristalliner Filme verwendet.

Elektrodenstruktur (nominell)	Thermische Behandlung	Kurzbezeichnung
100 nm Pt / 10 nm Ti / 625 nm SiO ₂ / Si	Keine Wärmebehandlung nach Pt-Deposition	SBT 46
100 nm Pt / 10 nm Ti / 625 nm SiO ₂ / Si	30 Minuten in O ₂ -Atmosphäre bei 650°C	SBT 47

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der untersuchten Elektrodenschichtstrukturen sowie ihrer thermischen Vorgeschichte (siehe Text).

Stöchiometrie (nominell)	Schichtdicke (nominell)	Kurzbezeichnung
Sr _{0.9} Bi _{2.18} Ta ₂ O ₉	180 nm	SBT 42
Sr _{0.9} Bi _{2.18} Ta ₂ O ₉	60 nm	SBT 43
SrBi _{2.18} Ta ₂ O ₉	180 nm	SBT 44
SrBi _{2.18} Ta ₂ O ₉	60 nm	SBT 45

Tabelle 4.3: Übersicht der untersuchten SBT-Systeme. Die Filme waren jeweils auf Pt/Ti/SiO₂/Si Elektrodenschichtstrukturen aufgebracht (siehe Text).

5. $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST)

Feste Mischzustände der Phasen $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$, $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST), sind schon seit etwa 50 Jahren Untersuchungsgegenstand der Festkörperphysik und Materialwissenschaften [Shirane 1951] [Lines 1977]. Aufgrund seiner hohen relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r , bis zu einigen 1000 stellt BST heute ein vielversprechendes Dielektrikum für flüchtige DRAM Speicherzellen hoher Speicherdichten im Bereich von 1-4 Gigabit dar [Ramesh 1994] [Kington 1991][Kotecki 1997] [Cheng 1996] [Bilodeau 1997] [Auciello 1998]²⁷. Es ist ebenso im Gespräch als alternatives Gate-Dielektrikum in MOSFET-Strukturen [Kington 1996], in denen eine Reduzierung der Kanallänge dünne Gate-Oxide notwendig macht, die mit dem herkömmlich verwendeten Siliziumoxid nicht erreicht werden können [Komiya 1997]. Heute herstellbare BST-Filme hingegen zeigen bereits bei 40 nm Dicke dielektrische Eigenschaften äquivalent zu einer 0.1 nm dicken SiO_2 -Schicht [Srivastava 1999]. Die starke Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von externen elektrischen Feldern ermöglicht darüber hinaus den Einsatz in verstimmbaren Mikrowellen- und Millimeterwellensendern [Carroll 1993] [Findikoglu 1995] [Chen 1999][Varadan 1992]. Besonders stark ist das Interesse an diesem Materialsystem auch im Hinblick auf fundamentale Aspekte der Ferroelektrizität. Aufgrund der Stabilität der Mischphase über alle Ba-Gehalte x , sowie der Möglichkeit, ferroelektrische und dielektrische Kennwerte in SBT über die Stöchiometrie vorgeben zu können (s.u.), gilt BST als Modellsystem zur Untersuchung von ‚finite-size‘-Effekten in ferroelektrischen Systemen.

5.1. Kristallstruktur und Thermodynamik

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Ausgangsphasen in Reinform, sind die strukturellen Eigenschaften von BST eine Funktion des Mischungsverhältnisses [Lemanov 1996]. $BaTiO_3$, der Prototyp eines Ferroelektrikums, ist in der unpolaren (paraelektrischen) Phase aus einer kubischen Perowskitstruktur ($a = 4.004 \text{ \AA}$) aufgebaut und liegt bei Raumtemperatur in der polaren (ferroelektrischen) Phase mit einer tetragonalen Verzerrung von $a/c = 1.01$ vor ($a = 3.992 \text{ \AA}$, $c = 4.036 \text{ \AA}$). Die Curie-Temperatur des ersten ferroelektrischen Phasenübergangs (von kubischer zu tetragonaler Symmetrie) liegt bei $T_C = 120^\circ\text{C}$. Bei $SrTiO_3$ hingegen ist die Stabilität der

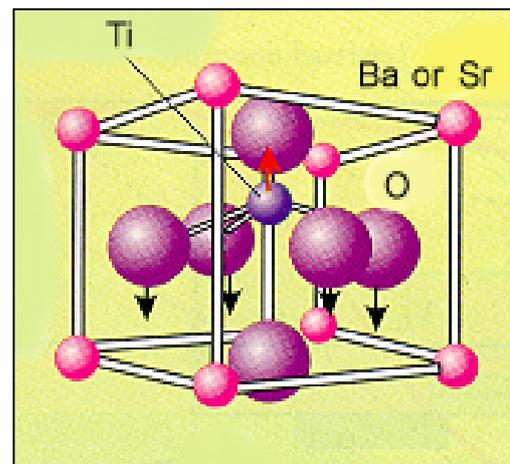


Abbildung 5.1.1: $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ Einheitszelle nach [Auciello 1998]. Ursache der Polarität ist die eingezeichnete relative Verschiebung des Ti-Atoms gegenüber den oktaedrisch angeordneten Sauerstoff-Atomen.

²⁷ Eine gute Übersicht der technischen Details dazu wurde von Hwang gegeben [Hwang 1998].

paraelektrischen Phase zwar stark herabgesetzt, eine ferroelektrische Umwandlung wird jedoch durch Quantenfluktuationen unterdrückt [Müller 1979] (*incipient ferroelectric*). Die strukturelle Umwandlung bei 105 K ist lediglich antiferroverzerrend und bildet keine polare Einheitszelle aus. Bei Raumtemperatur liegt SrTiO₃ als kubischer Perowskit vor ($a = 3.905 \text{ \AA}$). Für eine ausführliche Darstellung beider Materialsysteme sei auf Standardwerke der Literatur verwiesen (z. B. [Jona 1993] [Lines 1977]).

BST liegt in der paraelektrischen Phase für jeden Ba-Gehalt x ebenfalls als kubischer Perowskit vor. Die Einheitszelle mit Raumgruppensymmetrie $Pm(-3)m$ besteht demnach aus einem einfach-kubischen Untergitter, auf dem Sr und Ba homogen verteilt sind, sowie Sauerstoffatomen auf den kubisch flächenzentrierten und Ti auf den kubisch raumzentrierten Positionen (Abbildung 5.1.1)²⁸. Die Gitterkonstante folgt dabei der Vegardschen Regel

$$\Delta a = 0.1 x \text{ (\AA)} \quad (5.1),$$

wobei Δa die Zunahme der Gitterkonstanten ausgehend von der reinen SrTiO₃-Phase bezeichnet. In der tetragonalen Phase wird Gleichung (5.1) durch $\langle a \rangle = (a^2 c)^{1/3}$ erfüllt [Lemanov 1996].

Für $0.2 < x \leq 1$ ist das strukturelle Verhalten von BST analog zu dem von BaTiO₃: Spontane Ferroelektrizität wird durch eine Verzerrung der TiO₆-Oktaeder ausgebildet. Beim Abkühlen von der paraelektrischen Phase durchläuft das System eine Reihe diskontinuierlicher, struktureller Phasenumwandlungen von kubischer (Punktsymmetrie-Gruppe $m3m$) über tetragonaler ($4mm$) und orthorhombischer ($mm2$) nach schließlich rhomboedrischer Symmetrie ($3m$). Da alle Umwandlungen mit einer Änderung der Punktsymmetrie und daher mit der Polarität der Einheitszelle in Verbindung

stehen, sind sie gleichzeitig ferroelektrische Phasenübergänge. Für geringere Ba-Konzentrationen wird das Verhalten durch die konkurrierenden Einflüsse von ferroelektrischen und antiferroverzerrenden Gitterinstabilitäten verkompliziert. Die Anzahl der strukturellen Phasenübergänge nimmt ebenso ab wie der ferroelektrische Charakter dieser Phasenübergänge. Eine detaillierte Diskussion dieser Phänomene findet sich in [Lemanov 1996].

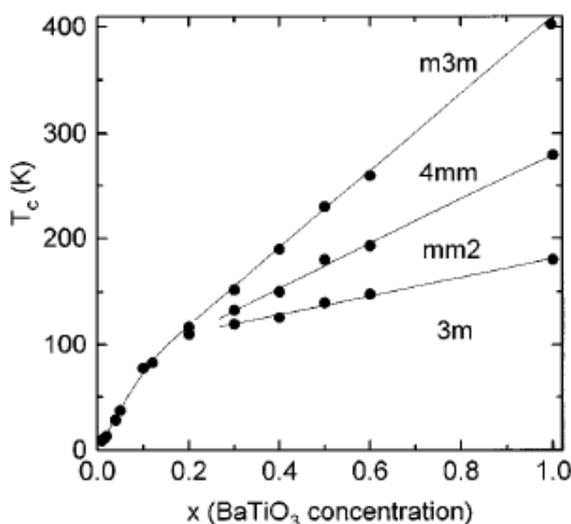


Abbildung 5.1.2: Phasendiagramm von BST in der $T_c - x$ -Projektion (bei konstantem Druck) aus [Lemanov 1996].

Die Curie-Temperatur T_C für jeden ferroelektrischen Phasenübergang variiert (für $x \geq 0.2$) linear mit dem Ba-Gehalt x

²⁸ Heterogenität in der Verteilung von Ba und Sr führt zu einer „Verschmierung“ des Phasenübergangs, d.h. einer unscharfen Umwandlungstemperatur T_0 [Benguigui 1976] [Lu 2000].

(vgl. Abbildung 5.1.2). Im Bereich zwischen $x = 0.7$ und $x = 1.0$ liegt BST bereits bei Raumtemperatur in der ferroelektrischen Phase vor ($T_C < 293$ K), für Ba-Gehalte unterhalb von $x = 0.7$ in der paraelektrischen Phase [Abe 1995]. Für den hier diskutierten Fall von $x = 0.5$ werden für Volumenkristalle Curie-Temperaturen im Bereich von $T_C = 230$ K [Lemanov 1996] bis $T_C = 247$ K [Hoffmann 1998] angegeben.

Im Vergleich zum Volumenkristall zeigen dünne epitaktische BST-Filme in der Regel eine erhöhte Curie-Temperatur. Das kann zur Ausbildung von Ferroelektrizität bereits bei Raumtemperatur führen, wie im Fall von $B_{0.5}S_{0.5}T$ zum Beispiel für Filme auf Pt/MgO-Substrat [Abe 1995] und auf YSZ/Si-Substrat [Jun 2000] gezeigt werden konnte. Wesentlicher Faktor war in beiden Fällen der durch das Substrat vorgegebene Spannungszustand des Films. Es sei daran erinnert, dass das Vorzeichen der Änderung der Curie-Temperatur empfindlich von der Art der Grenzflächenkopplung abhängt (vgl. Kap. 3). So wurde für keramische $B_{0.5}S_{0.5}T$ -Filme eine relative Erniedrigung von T_C berichtet [Hoffmann 1998].

5.2. Materialeigenschaften

Aufgrund hoher Leckstromdichten von bis zu 10^{-2} A cm^{-2} , sowie einer im Vergleich zu SBT bis zu drei Größenordnungen kleineren remanenten Polarisierung eignet sich BST nur bedingt für die Anwendung in nicht-flüchtigen Speichertechnologien²⁹. Der Anreiz für den technologischen Sektor liegt vielmehr in den dielektrischen Eigenschaften begründet. Die anomale Überhöhung der Dielektrizitätszahl (bis zu einigen 1000), ihre Verstimmbarkeit in externen Feldern bis zu einem Faktor Vier [Padmini 1999], sowie die Möglichkeit der Variation dieser Eigenschaften über die Stöchiometrie [Streiffer 1999] ist dabei primär durch den ferroelektrischen Charakter des Materials bestimmt. Realstruktureinflüsse dominieren auch hier das physikalische Geschehen, wie durch die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von Stöchiometrie [Davis 1953] [Nakamura 1995], Korngröße [Kinoshita 1976] [McNeal 1998], Kristallinität [Srivastava 1999][Nazeri 1995] [Tsai 1997] und Verspannungen [Chang 1999] des Films deutlich wird.

Optimale Materialeigenschaften im Hinblick auf Dielektrizitätszahl, Verstimmbarkeit und Leckströme werden in Filmen mit hoher kristalliner Qualität und glatten Grenzflächen erzielt, weshalb epitaktisch gewachsenen Filmen im Vergleich zu polykristallinen Systemen eine ungleich höhere Bedeutung zukommt [Bihari 1994] [Gao 1999]. Obwohl bereits umfassende Studien zur Optimierung von Wachstumsbedingungen im Hinblick auf elektrische und dielektrische Eigenschaften durchgeführt wurden [Myiasaka 1991] [Horikawa 1993], ist ein vollständig reproduzierbarer Herstellungsprozess nach wie vor problematisch, da einige grundlegende Einflüsse auf den Wachstumsprozess noch unverstanden sind oder bislang vernachlässigt wurden.

²⁹ Ausnahmen bilden hier Transistor-basierte Speicher, in denen BST als Ferroelektrikum innerhalb einer MFIS (Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor)-FET Struktur eingesetzt werden kann [Jun 2000] [Kanashima 1999].

Die kristalline Qualität epitaktischer Filme wird generell durch den Prozess der Domänenbildung bestimmt. Im allgemeinen kommt es beim paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang von kubischer zu tetragonaler Symmetrie zur Ausbildung einer periodischen Anordnung von a - und c -Domänen (i.e. Domänen mit Polarisierung entlang der a - bzw. c -Achse) mit Verzwilligungen entlang der $\{110\}$ -Richtung [Speck 1994a] [Speck 1994b] [Speck 1995] [Kang 1995]. Da die Orientierung der polaren Achse innerhalb der Filmebene bezüglich der elastischen Beiträge zur freien Energie des Films bevorzugt ist [Pertsev 1998] [Pertsev 1999], ermöglicht die 90° -Domänenstruktur den Abbau von elastischen Energiebeiträgen, die durch die intrinsische Verzerrung der polaren Einheitszelle induziert werden. Der Spannungszustand der Film-Substrat-Grenzfläche (gegeben durch die Gitterfehlpassung oder durch die thermische induzierte Fehlpassung zwischen Film und Substrat am Phasenübergang) kann die Art der ausgebildeten Domänenkonfiguration des Endzustandes allerdings erheblich beeinträchtigen [Pertsev 1998]. Kim et al. gelang so das epitaktische Wachstum dünner (001)-orientierter BaTiO_3 -Filme, in denen ausschließlich c -Domänen beobachtet werden konnten [Kim 1998].

Einer der kritischsten Parameter, der den jungfräulichen Endzustand des Films im Hinblick auf Verspannung beim epitaktischen Wachstum beeinflusst, ist somit (neben der intrinsischen Gitterfehlpassung) die thermische Ausdehnung innerhalb der Wachstumsebene. Je nach thermischer Fehlpassung (i.e. der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Substrat) kann es zur Ausbildung verschiedenster Spannungszustände und somit beim Abkühlen durch den Phasenübergang zur Ausbildung verschiedener jungfräulicher (Domänen-)Konfigurationen kommen. In den dem Autor bekannten Berichten über epitaktisches Wachstum von dünnen BST-Filmen wurden für die linearen Expansionskoeffizienten bislang lediglich Abschätzungen verwendet, nämlich entweder in [Chang 1999] der Wert für BST-Volumenkristalle, $\alpha_{\text{BST}} = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Chrisey 1994] oder in [López 2000] der Wert für BaTiO_3 -Filme, $\alpha_{\text{BaTiO}_3} = 0.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Desu 1990]. Da sowohl stöchiometrische Unterschiede als auch der Einfluss von Grenzflächen die Gitterdynamik (und somit die thermische Expansion) von BST bzw. BaTiO_3 beeinflussen können [Ghosez 2000] [Ballaiche 1998], ist es berechtigt, diese Vereinfachungen zunächst in Frage zu stellen.

Eine weitere Problematik fundamentaler Natur liegt in der Schichtdickenabhängigkeit der genannten Phänomene. Der eigentlicher Ursprung dieser Abhängigkeit ist noch unverstanden, wird aber auf eine Kombination verschiedener Einflüsse zurückgeführt wie z. B. extrinsische Defekt- und Spannungsfelder oder intrinsische Depolarisierungsfelder [Streiffer 1999].

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an polykristallinen SBT-Filmen aus dem industriellen Fertigungsprozess bezieht sich dieser Teil der Arbeit auf röntgenographische Untersuchungen einer qualitativ hochwertigen einkristallinen Probenserie, die speziell für diesen Zweck angefertigt wurde. Erstmals werden dabei insbesondere die Gitterparameter innerhalb der Filmebene mit Streumethoden unter streifendem Einfall untersucht und die für den Wachstumsprozess wichtige thermische Ausdehnung entlang dieser Richtung bestimmt.

5.3. Probenbeschreibung

Die untersuchten $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Filme der Dicken 10, 50, 100 und 150 nm wurden an der Pennsylvania State University mittels eines Laser-unterstützten Abscheidungsprozesses („pulsed laser deposition“) hergestellt. Der verwendete KrF-Excimer Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm wurde zur Abscheidung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0.1 Torr mit Energiedichten von 1.5 und 2.17 Jcm^{-2} betrieben. Bei einem Hintergrunddruck von 10^{-7} Torr und einer Substrattemperatur von 750°C betrug die Depositionsrate dabei 0.6 nm s^{-1} [Xi 2001].

Als Substrat wurden $5 \times 5 \times 1$ mm große SrTiO_3 -Wafer der Fa. Crystec verwendet, die zusätzlich mit 0.5 Gewichtsprozent Nb dotiert waren. Die Gitterstruktur von SrTiO_3 erlaubt eine optimale Gitteranpassung zwischen Film und Substrat und ermöglicht so das Wachstum von nahezu defektfreien Filmen, während eine Nb-Dotierung die metallische Leitfähigkeit des Substrates garantiert³⁰.

³⁰ Alternativ dazu wurden bereits andere leitende Perowskitstrukturen als Substrat untersucht, z. B. SrRu_3 [Izuha 1997], BaRuO_3 [Chu 1998] oder $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$ [Son 1998].

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Messplätze

Eine hinreichend gute Charakterisierung der untersuchten Probensysteme ist aufgrund der relativ großen Schichtdicken sowie der geringen Probenkrümmung nur mit hochparallelen Röntgenstrahlen und instrumentellen Auflösungen möglich, die von konventionellen Labor-Röntgenanlagen nur schwer³¹ erreichbar sind. Die Messungen wurden daher an den Messplätzen E2, D4 und W1 des Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labors (HASYLAB), sowie dem Messplatz ID1 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt. Alle Messplätze bieten die Möglichkeit für Streugeometrien innerhalb der Einfallsebene unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln (diffuse und spekuläre Reflektivität). Beugungsgeometrien ausserhalb der Einfallsebene (GID) waren nur am Gerät E2 für den im Rahmen der Arbeit notwendigen Winkelbereich nicht durchführbar. Ebenso konnten große Winkel für koplanare Beugungsexperimente in Verbindung mit den verwendeten Probenumgebungen nur an den Plätzen W1 und ID1 realisiert werden. Besonders herauszustellen ist dabei das am Strahlrohr ID1 der ESRF durchgeführte Experiment, in dem es möglich war, beide Beugungsgeometrien (innerhalb und ausserhalb der Streuebene) ohne manuellen Umbau der Probenhalterung zu verwirklichen (siehe unten).

Ein Großteil der vorgestellten Reflektivitätsdaten stammt von Experimenten am Messplatz E2, an dem als Röntgenquelle ein Ablenkmagnet in Verbindung mit einem 35 m entfernten Si(111)-Doppelkristallmonochromator verwendet wird [Hüppauff 1993] [Klemradt 1994]. Um die Erzeugung von höherenergetischen harmonischen Anteilen im monochromatisierten Primärstrahl zu unterdrücken, kann einer der Monochromatorkristalle um einige Bogensekunden verstimmt werden. Die Stabilisierung des Monochromators erfolgt piezoelektrisch durch Rückkopplung an das Monitorsignal einer Ionisationskammer. Ein weiterer Monitorzähler (NaJ-Szintillationszähler) registriert mittels Senkrechtstreuung an einer 150 µm dicken Kapton-Folie die auf die Probe einfallende Strahlintensität. Die Strahlgeometrie am Ort der Probe wird durch das Blendensystem der Primärstrahloptik definiert (Abbildung 6.1.1).

³¹ in der Regel unter erheblichem Verlust an Photonenfluss

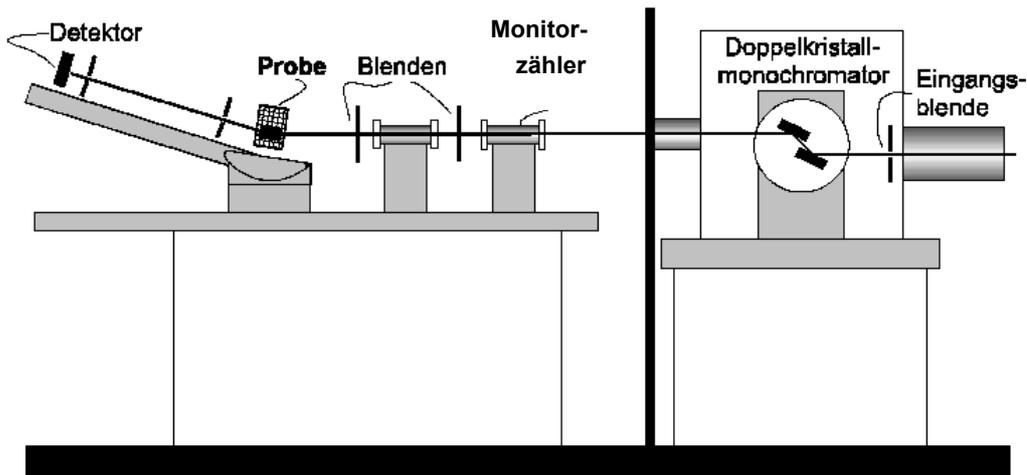


Abbildung 6. 1.1: Prinzipieller Aufbau der Röntgenoptik am HASYLAB-Messplatz E2 (aus: [Plech 2000]).

Der Detektorzähler, ein NaJ-Szintillationszähler oder eine Röntgen-Photodiode [Storb 1991], ist hinter einer Detektorblende im Abstand von ca. 750 mm vom Drehzentrum der Probe angebracht, was bei einer Einfallswinkeldivergenz $\Delta\alpha_i$ von 0.02 mrad (bei einer typischen Primärstrahlblende von 75 μm Höhe) zu einem minimalen Auflösungselement von ($\Delta q_z = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta q_x = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$) führt (vgl. Kap. 2). Spekuläre Reflektivitäten werden aufgrund der damit verbundenen, relativ großen Detektorblendenöffnungen mit reduzierter Auflösung von typischerweise $\Delta q_z = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ gemessen.

Der Messplatz D4 wird ebenfalls an einem Ablenkmagneten betrieben. Ein Ge(111)-Kristall monochromatisiert den zunächst weissen Strahl, nachdem dessen höherenergetische Komponenten durch Reflexion an einem mit Rhodium beschichteten Spiegel stark ausgedämpft wurden³². Durch Verkipfung des Monochromators lässt sich der Einfallswinkel des Primärstrahls in der vertikalen Ebene unabhängig von der Orientierung des Probengoniometers variieren, was in der Regel zur Streuung von Flüssigkeitsoberflächen verwendet wird [Als-Nielsen 1986] [Plech 2000]. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad erlaubt allerdings auch eine Einstellung des (streifenden) Einfallswinkels, die unabhängig ist von der Ausrichtung der Probenoberfläche. In Verbindung mit der Turmkonstruktion auf der Detektorseite, die die Rotation des Detektors um eine zum Goniometerkreis senkrechte Achse erlaubt, wird somit die Durchführung von GID-Experimenten möglich (Abbildung 6.1.2).

³² Bei einem Anstellwinkel des Spiegels von 5 mrad beträgt das Intensitätsverhältnis der Energieanteile von 9.5 keV und 3×9.5 keV etwa 250:1 [Web 2].

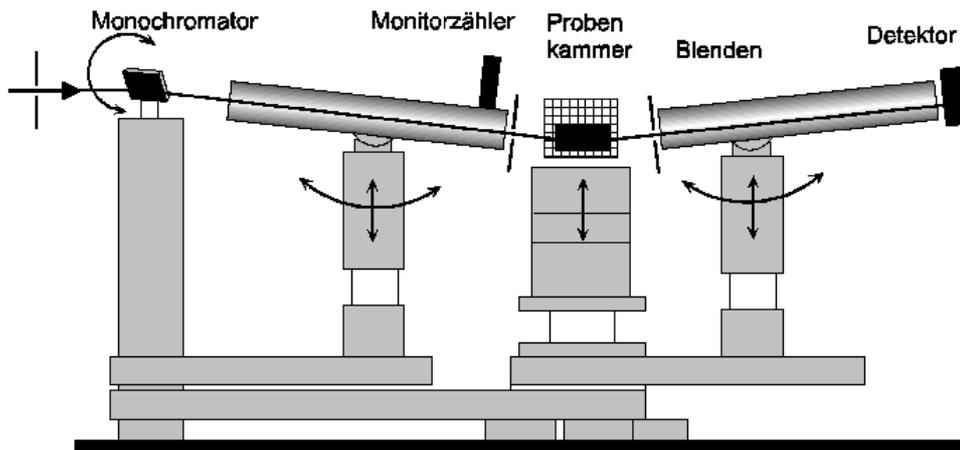


Abbildung 6. 1.2: *Prinzipische Skizze des HASYLAB Messplatzes D4 (aus: [Plech 2000])*

Als Monitorzähler dient analog zum Messplatz E2 ein NaJ-Szintillationszähler. Der Detektor, ein “Cyberstar”-Szintillationszähler der Firma Bicon, war direkt hinter einem Blendensystem im Abstand von ca. 750 mm vom Drehzentrum des Probengoniometers montiert, was bei einer Einfallswinkeldivergenz $\Delta\alpha_i$ von 0.05 mrad (bei einer Eingangsblendenhöhe von 100 μm) eine maximale Auflösung von ($\Delta q_z = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta q_x = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$) ermöglicht. Die Auflösung für Messungen der spekulären Reflektivität lag bei $\Delta q_z = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

Das Wiggler-Strahlrohr W1 und das Undulator-Strahlrohr ID1 wurden mit analogen Primärstrahloptiken benutzt. In beiden Fällen durchläuft die spontan emittierte Wiggler- bzw. Undulatorstrahlung einen symmetrisch angefertigten Si(111) Doppelkristallmonochromator und trifft, horizontal fokussiert, hinter einer strahldefinierenden Blendenanordnung auf die Probe. Die Fokussierung in der horizontalen Ebene erfolgt an W1 mit Hilfe eines gebogenen Si-Spiegels; im Falle von ID1 ist der zweite Kristall des Monochromators selbst gebogen. Beide Messplätze sind mit Diffraktometern ausgestattet, die ohne Schwierigkeiten Messungen innerhalb und ausserhalb der Einfallsebene zulassen. Aufgrund kleiner Verfahwege der Achse des Probengoniometers an W1 ist für einen Wechsel zwischen den beiden Streugeometrien ein Umbau der Probe notwendig, d.h. die Probennormale muss manuell um 90° gegenüber der Goniometerachse verkippt werden. ID1 verfügt hingegen über einen Diffraktometerkreis, mit dem eine volle 90° -Verkipfung der Goniometerachse möglich ist. Es konnten daher GID-Experimente und koplanare Beugung nacheinander ohne Beeinflussung der Probenumgebung durchgeführt werden. Als Primärstrahlmonitore wurden wiederum NaI-Szintillationszähler verwendet, ebenso als Detektor am Messplatz W1. Die Messungen an ID1 wurden mit einem ortsauflösenden Proportionalzähdraht-System (PSD) der Firma Braun aufgenommen. Das direkt vorgelagerte Detektorblendensystem war vom Drehzentrum des

Probengoniometers im Abstand von 950 mm an W1 und 900 mm an ID1 montiert. Für Reflektivitätsmessungen in vertikaler (nicht-fokussierter) Streugeometrie ergibt sich somit bei einer vertikalen Einfallswinkeldivergenz von $\Delta\alpha_i^{W1} = 0.15$ mrad bzw. $\Delta\alpha_i^{ID1} = 0.14$ mrad (bei einer Primärstrahlhöhe von 200 μm bzw. 300 μm) und 500 μm weit geöffneten Detektorblenden ein Auflösungselement von ($\Delta q_z^{W1} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta q_x^{W1} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$) bzw. ($\Delta q_z^{ID1} = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta q_x^{ID1} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$) für Messungen am Strahlrohr W1 bzw. ID1.

Bei allen Messplätzen wurden die abgeschwächten höherenergetischen Anteile im Detektor- und im Monitorsignal zusätzlich elektronisch unterdrückt. Darüber hinaus sind alle Aufbauten mit automatischen Absorbervorrichtungen im Strahlverlauf ausgestattet, die eine Dynamik des Detektorsignals von bis zu acht Größenordnungen ermöglichen.

6.2 Probenumgebung

Die Probe ist auf dem jeweiligen Probengoniometer so im Drehzentrum des Diffraktometers montiert, dass eine Justierung der Probenoberfläche relativ zu den Diffraktometerachsen möglich ist (z.B. durch einen zusätzlichen Goniometerkopf). In einer eigens konstruierten Probenkammer konnten sowohl externe elektrische Felder angelegt (Kap. 6.2.2) als auch die Temperatur variiert werden (Kap. 6.2.3). In zwei separaten Probenumgebungen konnte der Temperaturbereich durch Verwenden eines Heizdrahtes (Kap. 6.2.4) nach oben bzw. durch mit Flüssigstickstoff gekühlte Luft (Kap. 6.2.5) nach unten erweitert werden.

6.2.1 Aufbau der Probenkammer

Die Probenkammer besteht aus einer Bodenplatte mit der Option zur Temperierung der Probe, einem Gehäuse mit hinreichend großen, Kapton-beschichteten Sichtfenstern zur Durchführung der Streuexperimente, sowie einer Deckplatte mit der Möglichkeit zum Anlegen externer elektrischer Felder. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 6.2.1 skizziert.

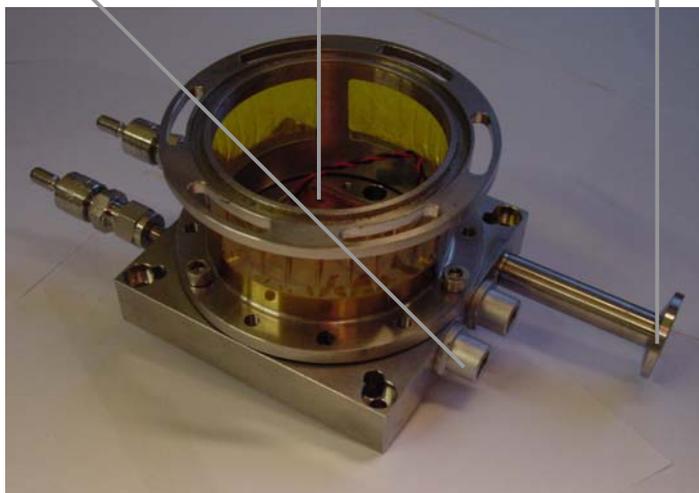
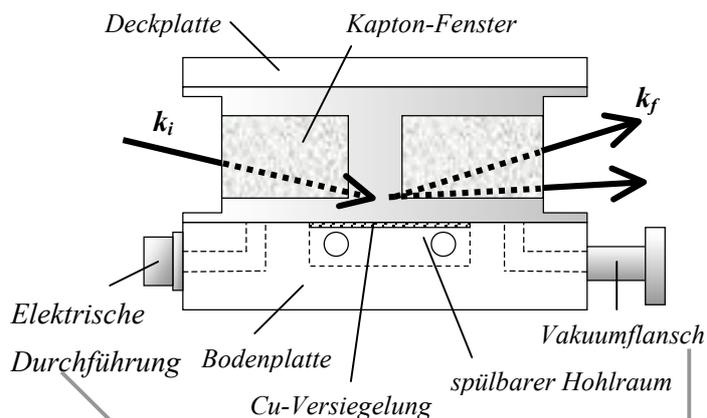


Abbildung 6.2.1:

Prinzipskizze der Probenkammer (oben) und Photo der fertigen Konstruktion ohne Deckplatten (unten). Auf dem Photo sind im Kammerinneren neben der Kupferplatte noch mit der elektrischen Durchführung gekoppelte Verkabelungen zu sehen. Die Swedge-Lock-Verbindungen auf der linken Seite dienen zum Anschluss eines Mischkühlers zur Spülung des von der Kupferplatte versiegelten Hohlraums.

Als Deckplatte wurde optional eine transparente Plexiglasscheibe der Dicke 3mm oder eine aufgebohrte V2A-Scheibe mit vakuumdicht eingelassener Stempелеlektrode (Kap. 6.2.2) verwendet. Eine Öffnung in der Oberseite der Bodenplatte erlaubt es, die gesamte Probenkammer auf einen Enddruck von ca. $2\text{-}3\cdot 10^{-4}$ Pa zu evakuieren. Über zwei seitlich angebrachte sechspolige, vakuumdichte elektrische Durchführungen können bis zu zwölf Signal- und Regelungsleitungen ins Kammerinnere gelegt werden. Auf der Oberseite der V2A-Bodenplatte wurde ein Hohlraum ausgespart und mit einer 3 mm dicken Kupferplatte versiegelt. Er kann mittels zweier externer Anschlüsse kontinuierlich mit Temperierflüssigkeit durchspült werden und so als unabhängiges Temperaturreervoir betrieben werden. Zur Versiegelung dient ein zwei-komponentiger, Si-basierter Epoxydharzklebstoff der Marke Stycast. Obwohl dieser Klebstoff thermisch induzierte Ausdehnungen der Kleberitzen (durch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten von V2A und Cu) kompensieren soll, hielt die Versiegelung einer Langzeitbelastung nicht stand und brach nach ca. 700 Betriebsstunden (i.e. Stunden, während der der Hohlraum mit Temperierflüssigkeit gespült wurde) auf. Etwa 500 Stunden davon betrug der Umgebungsdruck $2\text{-}3\cdot 10^{-4}$ Pa.

6.2.2 Anlegen externer elektrischer Felder

Externe elektrische Felder wurden innerhalb einer Plattenkondensator-Anordnung erzeugt. Als Elektroden dienten dabei das leitende Substrat des ferroelektrischen Films (Pt bei SBT-Filmen, Nb-dotiertes SrTiO_3 bei BST-Filmen), sowie die Unterseite eines zylinderförmigen Messingstempels parallel zur freien Filmoberfläche. Der Stempel ist dabei starr über eine Gewindestange an die Signalleitung eines Hochspannungsadapters angeschlossen, der vakuumdicht an der Deckplatte kaltverlötet und an dem Gehäuse der Probenkammer geerdet wurde.

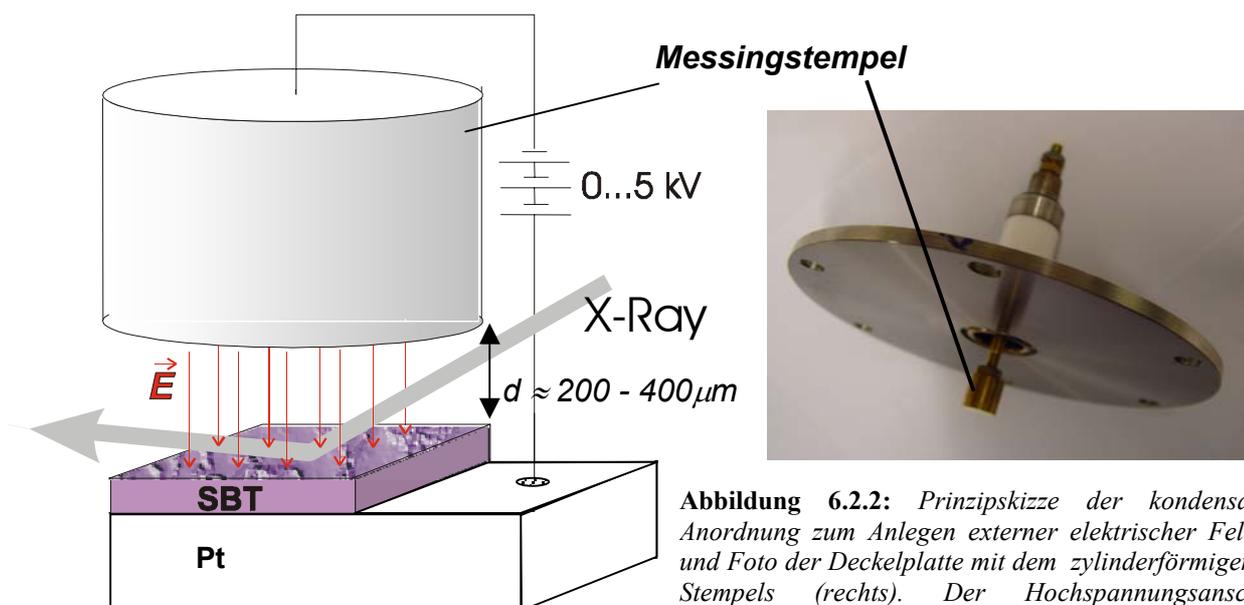


Abbildung 6.2.2: Prinzipskizze der kondensatorartigen Anordnung zum Anlegen externer elektrischer Felder (links) und Foto der Deckplatte mit dem zylinderförmigen Messingstempels (rechts). Der Hochspannungsanschluß ist vakuumdicht darin eingelassen (siehe Text).

Die Variation der Feldstärke erfolgt über die extern angelegte Spannung oder den Abstand zwischen den ‘Kondensatorplatten’, der durch einen vom Probengoniometer unabhängigen Probenhub variiert werden kann. Für diesen Zweck wurde ein neuartiger, hochvakuumtauglicher Lineartrieb der Firma Attocube verwendet, der ursprünglich für Präzisionsjustierungen in der Nahfeldoptik entwickelt worden war und Verfahrenswege im Millimeterbereich mit Schrittweiten im Sub-Mikrometerbereich verbindet [Attocube 1,2]. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit³³ wurde im Experiment der Abstand zu Beginn festgesetzt und feldabhängige Messungen durch Variation des Elektrodenpotentials durchgeführt.

Um eine möglichst große Homogenität des elektrischen Feldes zu gewährleisten, werden die Oberflächen von Stempel und Probe parallel zueinander ausgerichtet, weshalb die gesamte Probenhalterung innerhalb der Kammer auf einer mit Stellschrauben justierbare Wiege (Freiheitsgrade χ_1, χ_2) gelagert ist. Die Reflexion eines Laserstrahls von der Stempeloberfläche für verschiedene Anstellwinkel des Probengoniometers (gegenüber dem Röntgenprimärstrahl) dient als Referenz zur manuellen Justierung der Wiege. Der Stempel ist dann parallel zur Probe, wenn der Referenzreflex für den Anstellwinkel θ (rechtes Bild in Abb. 6.2.3) und der Laserreflex von der Probenoberfläche für den entsprechenden negativen Anstellwinkel $-\theta$ (mittleres Bild in Abb. 6.2.3) symmetrisch um die Position des Laser-Primärstrahls erscheinen – unabhängig von der Einstrahlrichtung des Lasers.

Wegen der Unzugänglichkeit der Wiege bei geschlossener Kammer, i.e. bei positionierter

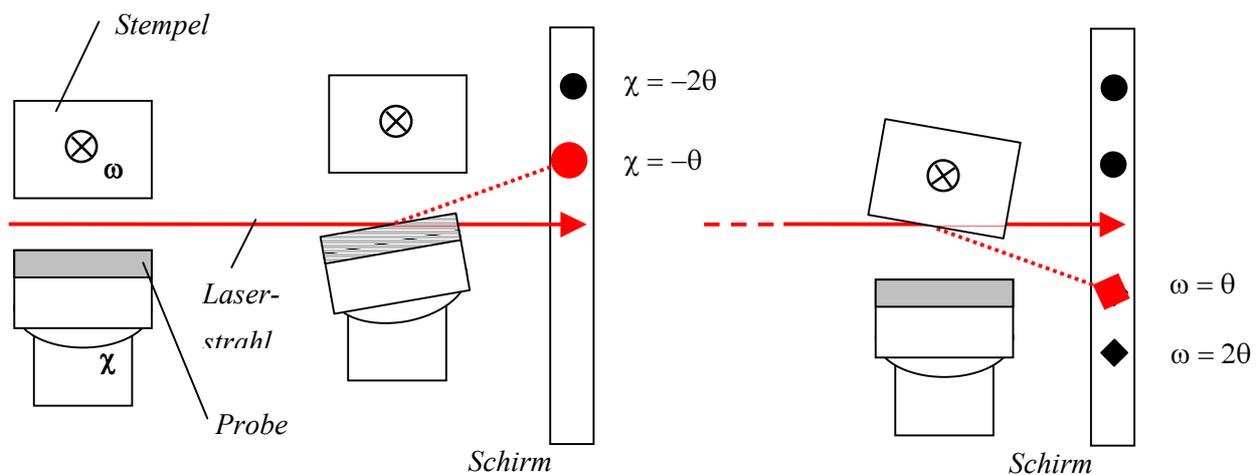


Abb. 6.2.3: Justierung der relativen Orientierung zwischen Messingstempel und Probe. Die Freiheitsgrade der Stempelrotation (ω) und der Probenrotation (χ) sind voneinander unabhängig. Das ermöglicht es, Reflexe eines Laserstrahls für verschiedene Anstellwinkel von jeweils Stempel (Rauten) und Probe (Kreise) auf einem Schirm aufzuzeichnen und so Abweichungen von der Parallelität geometrisch zu ermitteln. Aus Symmetriegründen müssen die Reflexe im Fall paralleler Oberflächen symmetrisch um die Nullposition des unreflektierten Laserstrahls auftauchen (siehe Text).

Stempelelektrode, werden die Referenzreflexe zunächst bei geschlossener Kammer auf einem Schirm aufgenommen (rechtes Bild in Abb. 6.2.3) und nach Abnahme des Kammerdeckels zur Wiegeneinstellung verwendet. Der Gesamtaufbau (Wiege und linearer Motor) ist nach erfolgter Justierung und Evakuierung der Probenkammer mechanisch stabil. Während der Gesamtdauer der

³³ Motorpositionen des Piezomotors für den Probenhub konnten aufgrund des nicht zur Verfügung stehenden Motor-Controllers nicht reproduzierbar angefahren werden)

Experimente konnte im Rahmen der Fahrgenauigkeit des Diffraktometers ($\leq 1/1000^\circ$) keine Abweichung festgestellt werden.

Aufgrund der kleinen Ein- und Ausfallswinkel (1° - 2°) im Röntgenstreuexperiment unter streifenden Winkeln sowie der hohen Parallelität des Synchrotronstrahls ist die Zugänglichkeit zur Probenoberfläche (und somit das Durchführen von *in-situ* Experimenten) selbst für einen Proben-Stempel-Abstand von der Höhe des Primärstrahls (ca. $150\ \mu\text{m}$) gewährleistet. Bei einem typischerweise verwendeten Abstand von $400\ \mu\text{m}$ können bei angelegten Spannungen von maximal $6\ \text{kV}$ Feldstärken bis zu $1.5 \cdot 10^7\ \text{V m}^{-1}$ erreicht werden, was im Bereich der Koerzitivfeldstärken der untersuchten Ferroelektrika liegt. Um Funkenüberschlag zwischen den Elektroden zu vermeiden, wird die Probenkammer evakuiert: die Durchbruchfeldstärke von Luft beträgt bei Normaldruck ca. $3 \cdot 10^6\ \text{V m}^{-1}$, bei einem Arbeitsdruck von $10^{-4}\ \text{Pa}$ demnach³⁴ bereits $10^{15}\ \text{V m}^{-1}$. Dennoch kann es aufgrund geometrischer Unebenheiten der Proben- und Stempeloberfläche (z. B. Kratzer, Partikelverunreinigungen) zu lokalen Durchbrüchen des elektrischen Feldes und somit zu einer Beschädigung der beiden Oberflächen kommen. Durch eine Politur der Stempelfläche und Reinraum-Präparation der ferroelektrischen Proben konnten diese großteils unterdrückt werden.

6.2.3 Temperaturregelung mit Peltierelement ($T = 250\ \text{K} - 350\ \text{K}$)

Die Temperaturregelung innerhalb der oben beschriebenen Kammer erfolgt mit Hilfe eines Peltierelements, i.e. ein thermoelektrisches Element, das abhängig von der angelegten Leistung eine konstante Temperaturdifferenz zwischen seinen Oberflächen erzeugen kann. Eine Temperaturstabilisierung am Ort der Probe kann daher nur durch Kopplung der probenabgewandten Seite des Peltierelements an ein unabhängiges Wärmereservoir erfolgen, in diesem Fall durch Klemmen auf die in den Boden eingelassene Kupferplatte. Der darunter befindliche Hohlraum wird mit Temperieröl durchspült, dessen Temperatur über einen externen Wärmetauscher der Fa. Julabo zwischen -20°C und $+50^\circ\text{C}$ geregelt werden kann. Auf die Probenseite des Peltierelements ist ein

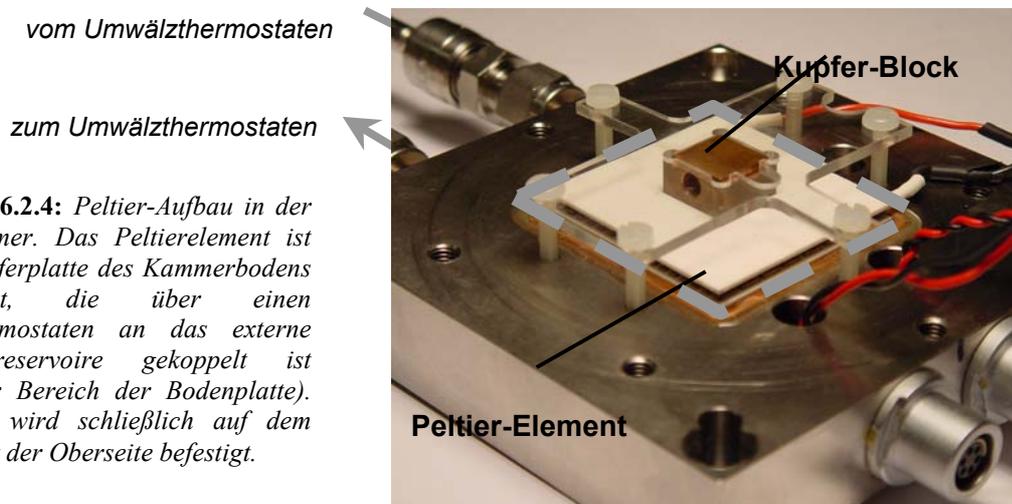


Abbildung 6.2.4: Peltier-Aufbau in der Probenkammer. Das Peltierelement ist auf die Kupferplatte des Kammerbodens festgeklemmt, die über einen Umwälzthermostaten an das externe Temperaturreservoire gekoppelt ist (umrandeter Bereich der Bodenplatte). Die Probe wird schließlich auf dem Kupferblock der Oberseite befestigt.

³⁴ Unter der Annahme der Linearität der Häufigkeit von Stoßionisationsprozessen mit der Teilchenzahl, somit mit der Dichte und somit mit dem Druck.

8mm dicker Kupferblock geklemmt, der durch Si-Leitfähigkeitspaste auch thermisch kontaktiert ist. In einer Bohrung innerhalb des Kupferblocks wird mittels einer Madenschraube ein Platin-Wärmesensor (Pt-103 der Fa. Lakeshore) befestigt, der über Rückkopplung mit einem externen Temperaturcontroller (Fa. Eurotherm) direkt die elektrische Leistung des Peltierelements steuert. Temperaturen konnten so mit einer Genauigkeit von $\Delta T = 0.1 \text{ K}$ geregelt werden.

Der in diesem Aufbau zugängliche Temperaturbereich ist in beide Richtungen eingeschränkt. Nach oben verhindert der Schmelzpunkt der thermoelektrischen Lötkontakte innerhalb des Peltierelements ein Heizen der Probe über 100°C . Nach unten ist die Limitierung zum einen auf die nur begrenzt zuführende Menge elektrischer Leistung zurückzuführen: Obwohl nach Herstellerangaben Maximalströme von bis zu 8 A möglich sind, führen Ströme oberhalb von 0.5 A zu erhöhter thermischer Ausdehnung der Metallbauteile des Peltierelements und somit zu einem Probenhub, der im Experiment durch eine Variation der Photonenzählrate beobachtbar ist (Abbildung 6.2.5). Zur Unterdrückung dieses Effekts musste die Stromzufuhr unter erheblichen Einbußen in der Temperaturdynamik auf 0.5 A beschränkt werden. Eine alternative Absenkung der Temperatur des Wärmereservoirs ist ebenso nur eingeschränkt möglich, da zum anderen die Annäherung an den Gefrierpunkt des Temperieröls bereits bei -10°C Badtemperatur zu einer drastisch reduzierten Viskosität des Öls führt. Das hat verminderten Wärmeaustausch mit dem externen Temperaturreervoir und somit eine Aufwärmung der Peltier-Unterseite zur Folge. Eine Temperatur von 250 K konnte aufgrund dieser beiden Einflüsse nicht unterschritten werden. Ein sinnvoller Einsatz dieses experimentellen Aufbaus war somit in einem Temperaturbereich von 250 K bis 350 K möglich. Um Eis- oder Kondenswasserbildung an der Probenoberfläche zu vermeiden, wurden alle temperaturabhängigen Messungen in dieser Konfiguration bei einem Arbeitsdruck von 10^{-4} Pa durchgeführt.

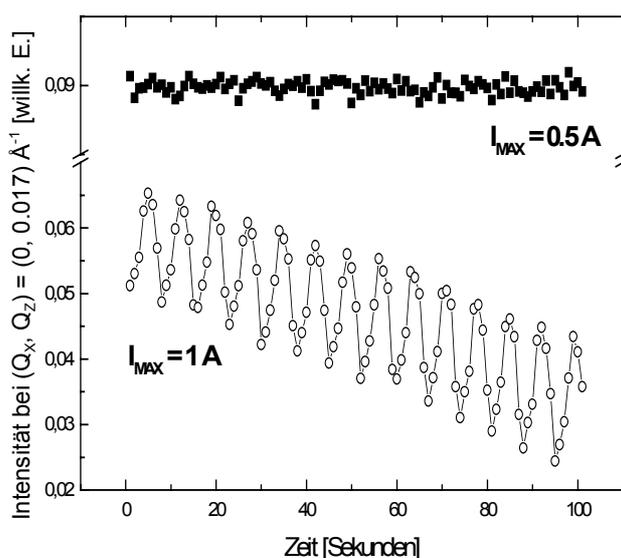


Abb. 6.2.5: Thermisch induzierter Probenhub durch Leistungsbelastung des Peltierelements. Gezeigt sind die (auf den Elektronenstrom des Synchrotrons normierten) Intensitäten des spekulär reflektierten Signals bei $Q_z = 0.017 \text{ \AA}^{-1}$ für jeweils unterschiedliche maximale Leistungszufuhr des Peltierelements. Bei Strömen oberhalb von 0.5 A übersteigt der Probenhub die Integrationsöffnung der Detektorblenden und es kommt zu einer Beeinträchtigung des gemessenen Signals. Die Genauigkeit der Temperaturregelung fällt im hier gezeigten Beispiel von 0.1 K auf 0.6 K. Die Oszillationen haben ihren Ursprung in der schubweise einsetzenden Stromzufuhr des Peltierelements aufgrund der Regelschleife des Temperaturcontrollers.

6.2.4 Temperaturregelung mit Heizdraht ($T = 300 \text{ K} - 500 \text{ K}$)

Ein alternativer Aufbau zum Erreichen hoher Temperaturen wurde von Dr. Oliver Seeck konstruiert und stand für die Messungen am Strahlrohr W1 zur Verfügung. Er besteht aus einem Kupferblock, der in horizontaler und vertikaler Streugeometrie auf ein separates Probengoniometer befestigt werden kann. Im Inneren befinden sich Heizdrähte, die durch Erzeugung Joulescher Wärme eine Erhöhung der Temperatur bis auf $T = 500 \text{ K}$ ermöglichen. Die Temperaturkontrolle erfolgt über einen in Probennähe auf den Kupferblock montierten Pt-Wärmesensor in Verbindung mit einem Lakeshore-Temperaturcontroller. Die Probe wurde mit zwei von Federn gehaltenen Backen so auf den Kupferblock geklemmt, dass der gesamte Halbraum über der Probe für Streuexperimente zugänglich war. Da keine weitere Probenumgebung benötigt wird, ist die Temperaturauflösung konvektionsbedingt begrenzt auf ca. $\Delta T = 1 \text{ K}$. Der in diesem Aufbau zugängliche Temperaturbereich umfasst $300 \text{ K} - 500 \text{ K}$.

6.2.5 Temperaturregelung mit Luftstrom ($T = 105.5 \text{ K} - 280 \text{ K}$)

Tiefe Temperaturen wurden mit Hilfe eines neuartigen Kühlsystem verwirklicht, das ein Abkühlen der Probe bis auf nahezu 100 K ohne weitere Probenumgebung (z.B. evakuierte Umgebung) ermöglicht. Das sogenannte Cryostream-System verwendet flüssigen Stickstoff zum geregelten Abkühlen eines über die Probe geleiteten Stroms trockenen Stickstoffs. Über eine Temperaturmessung kurz vor Austritt des Gases aus einer 2 cm weiten Düse kann die Temperatur des Gasstromes bis auf eine Genauigkeit von $\Delta T = 0.1 \text{ K}$ geregelt werden. Im Betrieb werden bei einem Stickstoff-Fluss von $5 \text{ Litern pro Minute}$ über die Probe etwa $0.6 \text{ Liter flüssiger Stickstoff pro Stunde}$ verbraucht, was bei einer Kapazität von $20 \text{ Litern flüssigen Stickstoffs}$ den kontinuierlichen Messbetrieb auf einen Zeitraum von 37 Stunden limitiert. Die Probe wurde auf einen Kupferblock geklebt, der auf einem separaten Probengoniometer befestigt werden konnte. Die Düse des Cryostream-Systems war im Abstand von ca. 20 mm von der freien Probenoberfläche raumfest bezüglich des Diffraktometers montiert, was vollen Zugang zu allen Streugeometrien erlaubte. Die Temperatur konnte in diesem Aufbau in einem Bereich von $105.5 \text{ K} - 280 \text{ K}$ variiert werden.

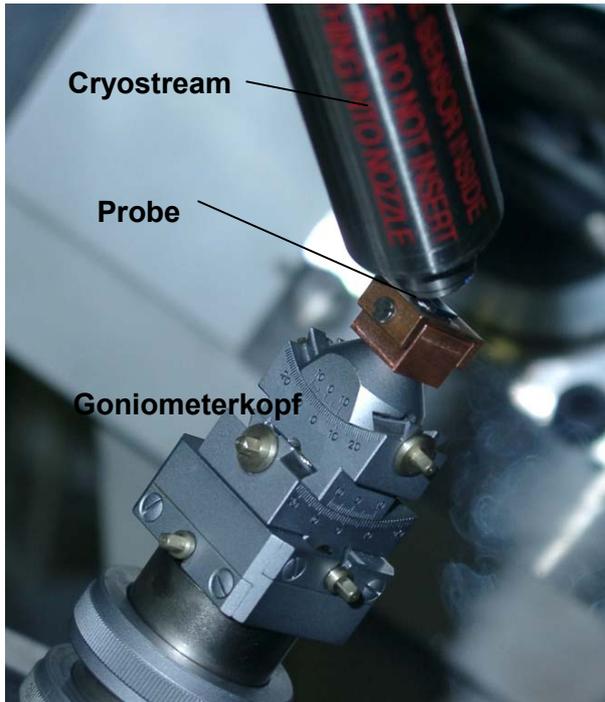


Abb. 6.2.6: Der Aufbau für Tieftemperaturmessungen benötigt aufgrund des verwendeten Cryostream-Kühlsystems keine evakuierte Probenumgebung. Die Stickstoffdüse ist nur etwa 20 mm von der freien Oberfläche entfernt und kühlt die Probe in einem kontinuierlichen Gasstrom. Am rechten unteren Bildrand sind Verwirbelungen kondensierter Luft zu sehen.

6.3 SBT

6.3.1 Probenpräparation

Sinnvolle Probenabmessungen für Experimente unter streifendem Einfall werden durch die Geometrie und Intensität des Primärstrahls vorgegeben. Bei Messungen am HASYLAB-Ablenkmagneten ist für Probenflächen von typischerweise 25 – 50 mm² eine Intensitätsdynamik im gestreuten Signal von bis zu neun Größenordnungen erreichbar, sofern das Signal-Rausch-Verhältnis nicht von Effekten abhängt, die mit der beleuchteten Probenfläche skalieren (z.B. diffuse Untergrundstreuung). Für Wiggler- oder Undulatorstrahlung lässt sich diese Dynamik bereits mit kleineren Probenabmessungen erzielen.

Die in den folgenden Experimenten verwendeten Probenstücke von ca. 5×10 mm² und ca. 5×15 mm² Größe werden aus dem Probenwafer entlang der Si-Bruchkanten mit einem Diamantschneider vorgeritzt und anschließend herausgebrochen. Zum Schutz der Oberfläche werden die SBT-beschichteten Systeme in den meisten Fällen vor der Bearbeitung mit einer ca. 100 µm dicken Schutzschicht aus Photolack im Spin-Coat-Verfahren überzogen, die sich nach dem Spalten gut zusammen mit den bei der Behandlung auf der Oberfläche anfallenden Restpartikeln entfernen lässt. Dazu werden die Bruchstücke kurz in heissem Aceton gebadet und mit Isopropanol nachbehandelt, um langkettige Kohlenstoffreste des Aceton von der Oberfläche zu entfernen. Ein Teil der mit SBT beschichteten Proben wird nach dem Reinigungsprozess partiell mit einer Lösung aus 1.5 mg NH₄F und 6 – 7 mg HNO₃ (ca. 4-5ml) selektiv geätzt, um die Pt-Elektrode des Substrates freizulegen. Elektrische Kontaktierung dieser ca. 5×5 mm² großen Pt-Fläche erfolgt schließlich durch Ankleben einer Kupferlitze. Für das Aushärten des verwendeten 2-komponentigen Epoxydharzklebers auf Leitsilber-Basis ist eine Wärmebehandlung von ca. 60 min. bei 100°C nötig. Nach Einbau in die Probenkammer kann die untere Elektrode somit entweder am Kammergehäuse geerdet oder auf ein beliebiges Potential gelegt werden (Kap. 6.3.3). Eine ausführliche und weiterführende Diskussion, die u.a. das Aufbringen von Deckelektroden beschreibt, findet sich bei [Bauer 2001].

Zur Befestigung auf dem Probenhalter werden die Probenstücke entlang ihrer Kanten mit einer Mischung aus Klebstoff der Marke GOO³⁵ und Aceton aufgeklebt. Die Klebestellen müssen bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ca. vier Stunden ausgehärtet werden, um bei Messungen unter Vakuumbedingungen die Migration von Gasblasen innerhalb des Klebers und somit eine Dejustierung der Probe zu vermeiden³⁶.

6.3.2 Charakterisierung der jungfräulichen Proben

Die Vorcharakterisierung der Probengrenzflächen mittels spekulärer und diffuser Reflektivität erfolgt an den jungfräulichen Proben unter ex-situ Bedingungen, i.e. bei Normaldruck und bei einer

³⁵ ein Klebstoff aus dem Bereich des Modellbaus, der bei physikalischen Experimenten wegen seiner Tieftemperatureigenschaften Verwendung findet.

³⁶ Die unregelmäßig auftretende Dejustierung beträgt einige 0.001°-0.01°, was bei typischen Halbwertsbreiten der spekulären Reflexe von etwa 0.005° zu messbaren Effekten führt.

Umgebungstemperatur von 300 K. Aufgrund ihrer hohen Curie-Temperatur von $T_C^{SBT} = 602 \text{ K}$ liegen die SBT-Filme dabei in der ferroelektrischen Phase vor.

6.3.2.1 Das Elektrodenschichtsystem Pt/Ti/SiO₂/Si

Die Charakterisierung der Elektrodenstruktur dient zunächst dazu, einen Satz von Referenzparametern für das Substratsystem der ferroelektrischen SBT-Filme zu erwerben und so die Simulation der Reflektivitätsmessungen an den Filmen zu erleichtern. Darüber hinaus ermöglicht sie die Studie von Interdiffusionseffekten bei thermischer Behandlung, was bei diesem Materialsystem aufgrund seines standardmäßigen Einsatzes in integrierten ferroelektrischen Dünnschichtsystemen von großem Interesse ist. Wie bereits erwähnt, werden die funktionalen Eigenschaften ferroelektrischer Systeme empfindlich durch die elektronische und geometrische Grenzflächenbeschaffenheit zwischen Film und Elektrode beeinflusst [Zafar 1999] [Seong 1998] [Watanabe 1998]. Der dominierende Faktor für die Grenzflächencharakteristika der Elektrode ist dabei - aufgrund der hohen Bearbeitungstemperaturen ferroelektrischer Oxide von über 900 K - die thermische Stabilität des Pt-Ti Schichtsystems. Im allgemeinen führt die thermische Behandlung in einer Sauerstoffumgebung zur Oxidation von Ti, begleitet von einer Migration von TiO_{2-x} in die Pt-Schicht [Park 1995] [Olowolafe 1993]. Das Ausmaß der Diffusion von Ti hängt dabei stark von den Eigenschaften des Pt-Ti Doppelschichtsystems ab, beispielsweise von der Dicke der Ti-Schicht, der Mikrostruktur von Pt oder der Beschaffenheit der Pt-Ti-Grenzfläche [Sreenivas 1994]. Zur Integration ferroelektrischer Filme müssen diese Größen daher optimal aufeinander abgestimmt sein. So verursachen dicke Ti Schichten von ca. 100 nm die Ausbildung einer TiO₂-Schicht auf der Pt Oberfläche [Sreenivas 1994], die nur von ferroelektrischen Filmen wie PbZrTiO₃ (PZT) ohne Einschränkungen aufgenommen werden kann [Maeder 1995]. Im Fall von SBT führt hingegen eine Ti-Verunreinigung der Pt- Elektrode zu signifikanten Beeinträchtigungen der elektrischen Eigenschaften des ferroelektrischen Films [Schindler 1997]. Da erst dünne Ti-Schichten von ca. 10 nm keinen zusätzlichen TiO₂-Oberflächenbelag ausbilden [Sreenivas 1994], kommen nur solche für den Einsatz mit SBT-Dünnschichtsystemen in Frage³⁷.

Spekuläre Reflektivität

Abbildung 6.3.1 zeigt die gemessene Intensitätsverteilung unter spekulärer Streubedingung an einer thermisch unbehandelten Elektrode und fasst dabei die typische Vorgehensweise bei der Analyse der Reflektivitätsdaten zusammen. Der diffuse Streuanteil wurde mit Hilfe von Offset-Scans mit $\Delta\varepsilon = \pm 0.05^\circ$ symmetrisch um die spekuläre Kurve gemessen, der gemittelte Intensitätsuntergrund anschließend von den Rohdaten subtrahiert.

³⁷ Eine alternative Möglichkeit besteht in der Verwendung bereits oxidierte TiO_x-Schichten, was die Interdiffusion von Ti und Pt unterdrückt [Schindler 1997]. Problematisch sind dabei allerdings die reduzierten Hafteigenschaften der Vermittlerschicht TiO_x [Hartner 2000].

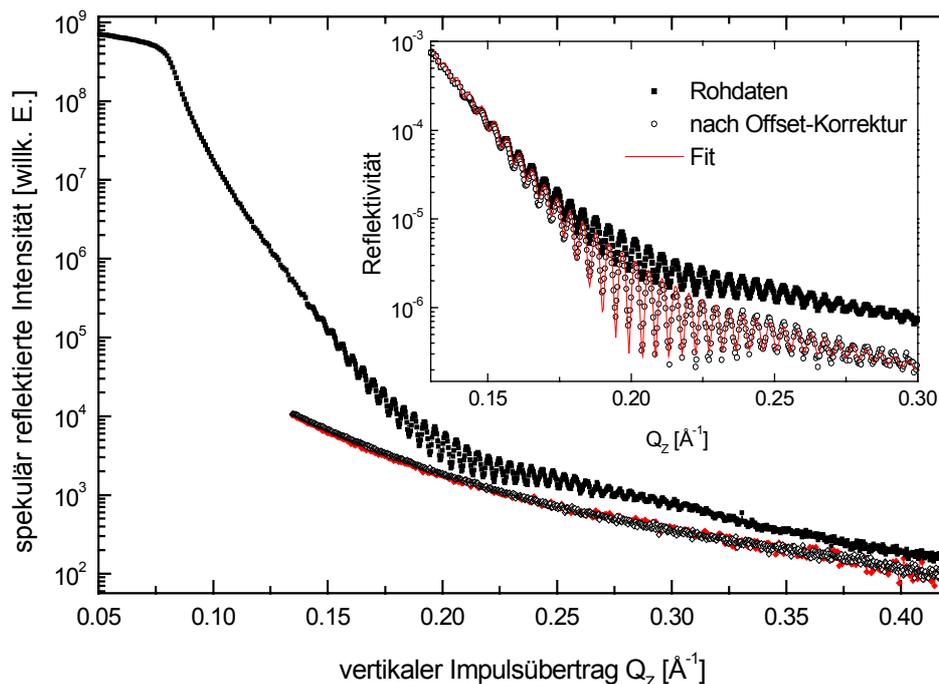


Abb. 6.3.1: Intensitätsverteilung unter spekulärer Streubedingung von einer thermisch unbehandelten Pt/Ti/SiO₂/Si Schichtelektrode (■). Die Intensitäten der Offset-Scans bei $\Delta\varepsilon = +0.05^\circ$ (◆) und $\Delta\varepsilon = -0.05^\circ$ (◇) werden gemittelt und von den Rohdaten subtrahiert (Ausschnitt). Im vorliegenden Fall sind die Offset-Messungen nicht unterscheidbar. Die dargestellten Daten sind bereits ausleuchtungskorrigiert.

Sowohl die hohe Symmetrie der gezeigten Offset-Scans als auch die Präsenz von Schichtdickensoszillationen über einen großen Bereich des Impulsraums deuten bereits auf gut definierte Grenzflächen innerhalb des Schichtsystems. Typische Halbwertsbreiten von Rocking-Kurven liegen bei ca. 0.0046° , was auf sehr flache Proben zurückzuführen ist. Die Probenkrümmung kann damit als auflösungslimitierendes Element ausgeschlossen werden.

Eine Gegenüberstellung der beiden Elektrodensysteme zeigt den deutlichen Einfluss der thermischen Behandlung auf die Röntgenreflektivität (Abb. 6.3.2). Der kritische Winkel im Signal der getemperten Probe ist zu kleineren vertikalen Impulsüberträgen Q_z hin verschoben, was direkt auf eine effektive Verringerung des Realteils δ des Brechungsindex und somit auf eine reduzierte Elektronendichte in der oberen Schicht schließen lässt. Ebenso fällt das Reflektivitätssignal im Vergleich zur unbehandelten Probe schneller als Funktion von Q_z ab, so wie man es von stärker aufgerauhten Grenzflächen erwarten würde. Dafür spricht auch die stärkere Dämpfung der Oszillationen in der Intensität.

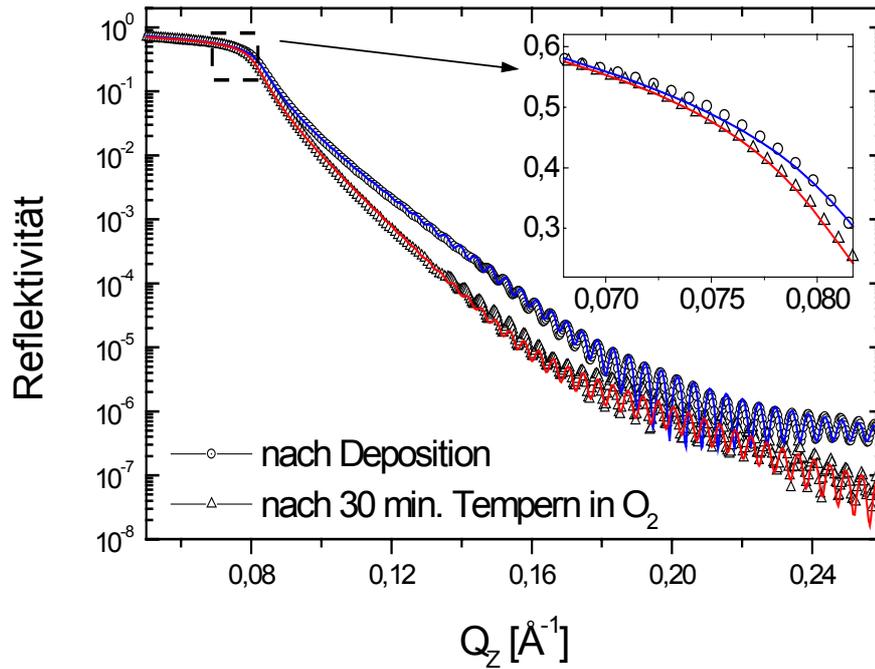


Abb. 6.3.2: Die Wärmebehandlung des Elektrodenschichtsystems beeinflusst die spekuläre Röntgenreflektivität deutlich. Im Ausschnitt ist die Verschiebung des kritischen Winkels auf der linearen Skala gezeigt. Durchgezogene Linien sind die jeweils besten Anpassungen an die Messdaten.

Diffuse Reflektivität

Verglichen mit den ausgeprägten Veränderungen in der spekulären Reflektivität zeigt der Intensitätsverlauf der diffusen Streuung keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Elektrodensystem nach der Pt-Ti Schichtabscheidung und nach dem zusätzlichen Tempern in O₂. Zu beobachten ist lediglich eine geringe Zunahme des totalen Streuniveaus nach der Wärmebehandlung der Proben. Die bei $\Delta\varepsilon = + 0.05^\circ$ aufgenommenen Offset-Scans (Abb. 6.3.3) unterscheiden sich praktisch nicht und weisen zudem keine periodischen Intensitätsmodulationen auf, was vertikale Rauigkeitskorrelationen zwischen den Grenzflächen ausschließt (vgl. Kap. 2).

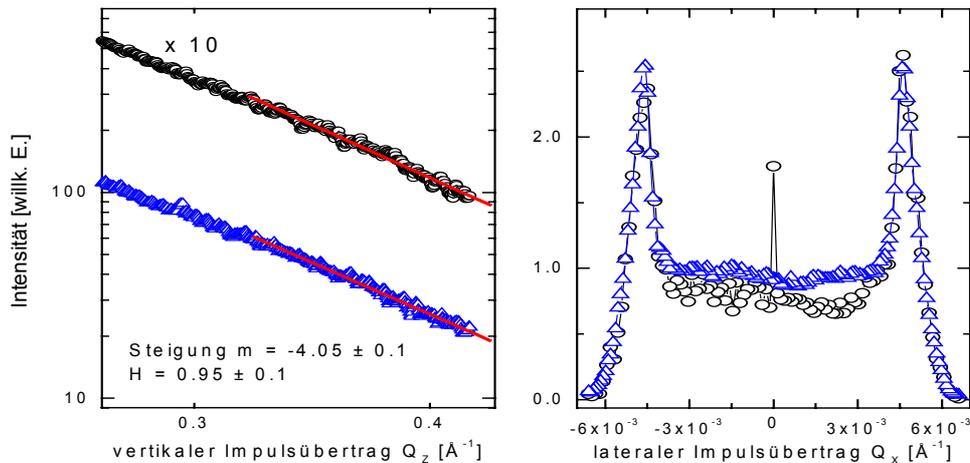


Abb. 6.3.3: Vergleich der diffusen Streuung innerhalb der Einfallsebene zwischen thermisch unbehandeltem (\circ) und thermisch nachbehandeltem (Δ) Elektrodensystem. Zu beachten ist die Absenz vertikaler Rauigkeitskorrelationen anhand der Offset-Scans (links), sowie die leichte Zunahme des totalen Streuniveaus in der Rockingkurve bei $2\theta = 3^\circ$ nach Tempern der Probe (rechts).

Diskussion

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Fits an die spekulären Röntgendaten zusammengefasst. Eine sinnvolle Anpassung der simulierten Streuintensitäten an die Reflektivitätsdaten war dabei für beide Probensysteme nur unter der Annahme einer zusätzlichen Oberflächenschicht möglich (Abb. 6.3.4). Deren r.m.s.-Rauigkeit liegt allerdings in der Größenordnung der Schichtdicke, was auf eine graduelle Abnahme der Elektronendichte auf der Längenskala dieser Schicht hinweist. Ursache dafür ist möglicherweise die granulare Struktur der freien Pt-Oberfläche. Das Tiefenprofil der lateral gemittelten Elektronendichte lässt sich dann vereinfacht durch eine Oberflächenschicht reduzierter Dichte nähern, deren Schichtdicke im Bereich der Oberflächenkorruptionen liegt³⁸.

³⁸ Besonders eindrucksvoll wurde dieser Effekt bei Röntgenreflektivitätsmessungen an Reliefstrukturen martensitischer Oberflächen gezeigt, bei denen Relieftiefen bis zu einigen Mikrometern auftreten können [Fromm 1999] [Klemradt 1998].

Tabelle 1: Fitergebnisse der Reflektivitätsdaten nach Datenanpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate. Als Fitparameter wurden für jede Schicht deren Dicke d , die r.m.s.-Grenzflächenrauigkeit σ , sowie Real- und Imaginärteil des Brechungsindex, δ und β , variiert. Für Schichten, bei denen sowohl Dichte als auch Stöchiometrie nicht vorgegeben war, wurden sowohl d als auch b variiert. Für Fälle, in denen die Stöchiometrie bekannt war, wurde das Verhältnis von d/b konstant gehalten (vgl. Kap. 2). Festgehaltene Werte sind in eckigen Klammern angegeben.

		nominell	nach Wachstum	nach Tempern
Deckschicht	d [Å] -	-	10.6 ± 0.5	8.4 ± 0.4
	σ [Å] -	-	12.4 ± 0.1	17.3 ± 0.1
	δ -	-	$(3.12 \pm 0.08) \cdot 10^{-5}$	$(3.35 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$
	β -	-	$(1.01 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(0.47 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$
Pt / TiO_{2-x}	d [Å] -	-	-	1238.8 ± 2.5
	σ [Å] -	-	-	8.9 ± 0.2
	δ -	-	-	$(3.57 \pm 0.01) \cdot 10^{-5}$
	β -	-	-	$(0.27 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$
Pt	d [Å] 1000	1000	1135.2 ± 2.5	-
	σ [Å] -	-	11.5 ± 0.3	-
	δ $3.647 \cdot 10^{-5}$	$3.647 \cdot 10^{-5}$	$(3.69 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	-
	β $0.248 \cdot 10^{-5}$	$0.248 \cdot 10^{-5}$	$(0.28 \pm 0.01) \cdot 10^{-5}$	-
TiO₂	d [Å] -	-	-	92 ± 2
	σ [Å] -	-	-	≥ 18
	δ $0.487 \cdot 10^{-5}$	$0.487 \cdot 10^{-5}$	-	$(0.66 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$
	β $1.830 \cdot 10^{-7}$	$1.830 \cdot 10^{-7}$	-	$(2.5 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
Ti	d [Å] 100	100	93 ± 2	26 ± 1
	σ [Å] -	-	16 ± 2	5.0 ± 0.5
	δ $0.967 \cdot 10^{-5}$	$0.967 \cdot 10^{-5}$	$(1.03 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	$(0.85 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$
	β $6.042 \cdot 10^{-7}$	$6.042 \cdot 10^{-7}$	$(6.5 \pm 5) \cdot 10^{-7}$	$(5.3 \pm 5) \cdot 10^{-7}$
SiO₂	d [Å] 6250	6250	[6250]	[6250]
	σ [Å] -	-	4.0 ± 0.1	9 ± 1
	δ $5.116 \cdot 10^{-6}$	$5.116 \cdot 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
	β $4.769 \cdot 10^{-8}$	$4.769 \cdot 10^{-8}$	$(4.8 \pm 4) \cdot 10^{-8}$	$(4.8 \pm 4) \cdot 10^{-8}$

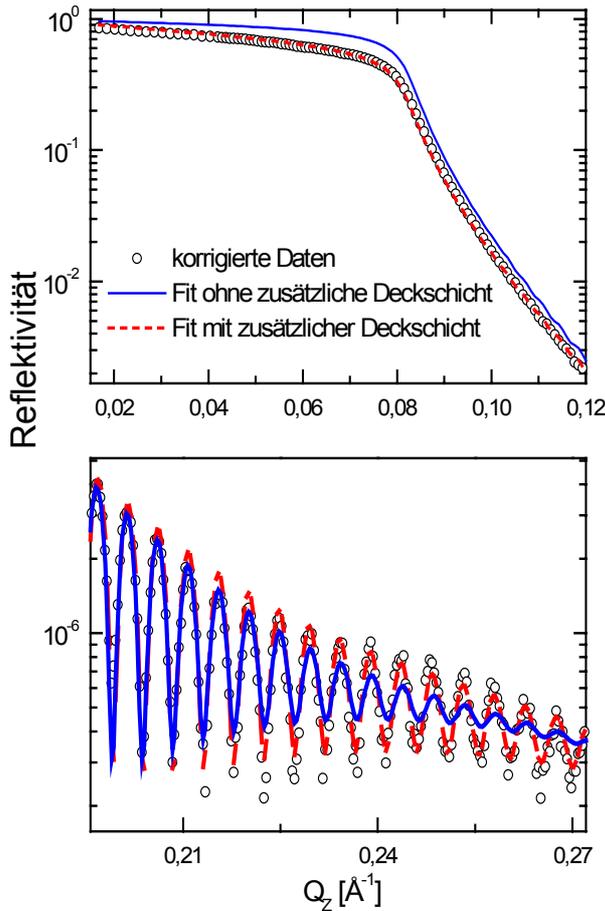


Abb. 6.3.3: Gezeigt ist der Einfluss einer zusätzlichen Oberflächenschicht von ca. 1 nm Dicke auf die Anpassung der Reflektivitätsdaten. Im Vergleich zum besten Fit ohne Deckschicht können sowohl der verstärkte Abfall des Plateaus der Totalreflexion (oben) als auch die weniger starke Dämpfung der Schichtdickenoszillationen beschrieben werden.

Die Dicken der Ti- und Pt-Schicht stimmen nach dem Wachstumsprozess (ohne zusätzliche Wärmebehandlung) innerhalb von 10 % mit den nominellen Schichtdicken überein (113.5 nm für Pt und 9.3 nm für Ti). Aufgrund der absorptionsbegrenzten Informationstiefe des Röntgenstrahls von $\lambda \approx 300$ nm lässt sich die Dicke der SiO₂ Schicht in diesem Winkelbereich nicht auflösen. Die aus den Fitparametern für Pt abgeleitete Elektronendichte (siehe Kapitel 2) entspricht dem für einen Volumenkristall erwarteten Wert bis auf 0.4 % Genauigkeit, wohingegen die Elektronendichte der Ti-Schicht den Erwartungswert um 6.9 % übersteigt.

Nach der Wärmebehandlung kann eine Abnahme der Elektronendichte um 3.2 % in der oberen Schicht beobachtet werden. Die damit verbundene Zunahme der Schichtdicke um 9.1% würde aufgrund der Volumenexpansion allerdings einen ebenso großen Effekt in der Elektronendichte erwarten lassen,

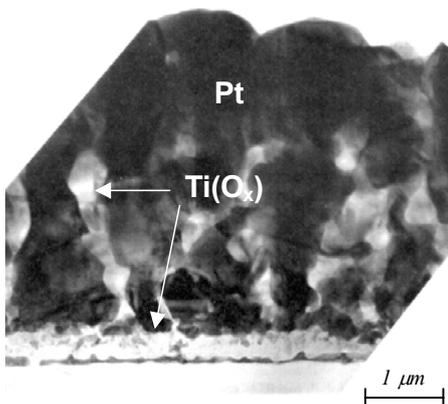


Abb. 6.3.4: Die TEM-Aufnahme eines Pt-Ti Doppelschichtsystems nach Tempern bei 650°C in O₂-Atmosphäre zeigt deutlich den heterogenen Einschluss von TiO_{2-x} in der Pt-Schicht. Die röntgenoptischen Eigenschaften dieser Misch-Schicht setzt sich aus dem gewichteten Mittel beider Anteile zusammen (siehe Text).

d.h. eine um 9.1 % reduzierte Elektronendichte anstelle der gemessenen 3.2 %. Eine vollständige Erklärung ergibt sich erst durch Einbeziehen eines weiteren Faktors, der Diffusion und Oxidation von Ti in die Pt-Schicht. Durch die Polykristallinität von Pt werden relativ offene Diffusionskanäle zur Verfügung gestellt, die in einer reaktiven Sauerstoffatmosphäre zu heterogenen Einschlüssen von TiO_{2-x} in die obere Pt-Schicht und somit zu einer Zunahme der absoluten Elektronendichte der erhaltenen Misch-Schicht führen. Dieses Ergebnis wird durch TEM-Studien untermauert, die an thermisch behandelten Pt-Ti-Doppelschichten durchgeführt wurden (Abb.6.3.5).

Unter Vernachlässigung der Diffusion von Pt in die Ti-Schicht lässt sich der Brechungsindex n_{mix} der Pt-TiO_{2-x}-Misch-Schicht in zwei unabhängige Anteile separieren: den Anteil der volumenexpandierten Pt-Schicht (ohne zusätzliche Ti-Einschlüsse), sowie den Anteil von TiO_{2-x}, der entsprechend seines Volumenanteils κ innerhalb der expandierten Gesamtschicht gewichtet werden muss. Man erhält somit $n_{mix} = 1 - \delta_{mix} + i\beta_{mix}$, mit

$$\delta_{mix} = \frac{d_1}{d_2} \cdot \delta_{Pt} + \kappa \cdot \delta_{\text{TiO}(2-x)} \quad (6.1)$$

$$\beta_{mix} = \frac{d_1}{d_2} \cdot \beta_{Pt} + \kappa \cdot \beta_{\text{TiO}(2-x)} \quad (6.2).$$

Dabei sind d_1 und d_2 die Schichtdicken der oberen Schicht vor und nach der Wärmebehandlung. δ_{Pt} und β_{Pt} beziehen sich auf den Dispersions- und Absorptionsanteil des Brechungsindex der unbehandelten Probe, wohingegen man δ_{mix} und β_{mix} aus den Fitresultaten für die obere (Misch-)Schicht der wärmebehandelten Probe erhält. In erster Näherung werden für $\delta_{\text{TiO}(2-x)}$ und $\beta_{\text{TiO}(2-x)}$ die Werte der nach dem Ausheizen oxidierten Ti-Schicht verwendet. Diese Beschreibung enthält beide möglichen Grenzfälle: Findet keine Diffusion von Ti statt, ist $\kappa = 0$ und die Reduktion in der Elektronendichte ist rein durch die Schichtexpansion gegeben, d.h. $\delta_{mix} = (d_1/d_2)\delta_{Pt}$. Im Falle einer vollständigen Belegung der oberen Schicht durch TiO_{2-x} ist $\kappa = 1$ und $\delta_{mix} = \delta_{\text{TiO}(2-x)}$. Der Volumenanteil von Pt reduziert sich dabei auf $(1-\kappa) = 0$, was bei qua Ansatz konstant gehaltener Pt-Gesamtmasse zu $d_1/d_2 = 0$ führt³⁹.

Alle Variablen in den Gleichungen (6.1) und (6.2) sind experimentell bestimmbar. Die Werte für die dispersiven Anteile δ lassen sich aus den Anpassungen an die Reflektivitätsdaten mit wenigen Prozent Abweichung bestimmen. Da die Reflektivität im allgemeinen wenig sensitiv auf die Absorption in tief vergrabenen Schichten ist, können die Fehler bei der Bestimmung von β hingegen bis zu 100% betragen. In Schichtsystemen bekannter Zusammensetzung wird dieses Problem in der Regel umgangen, indem bei der Anpassung der Daten anstatt δ und β lediglich die jeweilige Dichte der Schicht variiert und somit das Verhältnis δ/β konstant gehalten wird (siehe Kapitel 2). Diese Randbedingung entfällt für Schichten, in denen das Verhältnis der Dichten der Schichtkomponenten nicht bekannt ist (und somit weder die Gesamtdichte noch die Stöchiometrie der Schicht), weshalb es

³⁹ Es ist entweder bereits vor der Diffusion kein Pt vorhanden ($d_1 = 0$) oder die Expansion reduziert den effektiven Volumenanteil von Pt auf Null ($d_2 \rightarrow \infty$).

äquivalent ist, δ und β zur Anpassung der Daten zu entkoppeln (vgl. Kap. 2). Die Bestimmung von κ erfolgt daher ausschließlich mittels Gleichung (6.1) und liefert $\kappa = (29 \pm 3) \%$, d.h. etwa 30 % des Volumens der ursprünglich reinen Pt Schicht wird von oxidiertem Ti (TiO_{2-x}) belegt. Eine unabhängige Abschätzung kann ausgehend von den Molvolumina für Ti ($V_M^{\text{Ti}} = 10.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und TiO_2 ($V_M^{\text{TiO}_2} = 18.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) [Henke 1993] angegeben werden: Vollständige Oxidation führt zu einer Gesamtvolumenzunahme von $V_M^{\text{TiO}_2}/V_M^{\text{Ti}} - 1 = 77\%$, was bei einer Ti-Schichtdicke von 10 nm und einer Pt Schichtdicke von 100 nm sowie kompletter Durchmischung zu einem maximalen TiO_2 -Volumenanteil von $\kappa = 17.7/(100 + 17.7) = 14.5\%$ führt. Diese Diskrepanz ist auf die teilweise Unzulänglichkeit der gemachten Näherungen zurückzuführen. Sowohl die Annahme einer homogenen Durchmischung als auch die einer eindeutigen Oxidationsstufe von Ti kann zu systematischen Fehlern in der Bestimmung von κ führen. So kann verstärkte Oxidation des Ti innerhalb der Pt Schicht zu einer im Vergleich mit der verbliebenen Ti-Schicht erhöhten Oxidationsstufe des diffundierten TiO_{2-x} führen, was den nach (6.1) und (6.2) zu errechnenden Wert von κ nach unten korrigieren würde. Prinzipiell ist es möglich, diese Effekte durch ein komplexes Modell der Elektronendichteverteilung in der oberen Misch-Schicht zu integrieren. Aufgrund der bereits sehr guten Anpassung an die Daten durch ein einfaches Modell homogener Schichten wurde dieser Weg nicht mehr beschritten. Zwar sind die numerischen Werte aus den oben genannten Gründen *cum grano salis* zu lesen, zweifelsfrei konnte jedoch die Durchmischung von Pt und TiO_{2-x} in der oberen Elektrodenschicht allein mit röntgenoptischen Methoden nachgewiesen werden.

Abbildung 6.3.6 zeigt zusammenfassend die aus den Anpassungen der Reflektivitätsdaten errechneten Elektronendichteprofile in vertikaler (Wachstums-)Richtung. Innerhalb des ursprünglich homogenen Ti-Films ist nach der Wärmebehandlung eine klare Separation in zwei Bereiche unterscheidbar. Unterhalb an die Misch-Schicht angrenzend befindet sich eine 9.2 nm dicke Schicht mit einer im Vergleich zur ursprünglichen Ti-Schicht um fast 40% reduzierten Elektronendichte. In Bezug auf TiO_2 ist die Elektronendichte noch um 35% erhöht, was eine unvollständig oxidierte TiO_{2-x} -Schicht nahe legt. Ebenso musste zur vollständigen Beschreibung der Daten eine weitere, 2.6 nm dicke Schicht mit einer im Vergleich zu Ti nur 12% reduzierten Elektronendichte angenommen werden. Sie ist von der darüber liegenden TiO_{2-x} -Schicht klar durch eine scharfe Grenzfläche getrennt ($\sigma = 0.5 \text{ nm}$) und kann am wahrscheinlichsten als restliche, schwach oxidierte Ti Schicht interpretiert werden. Die untere Grenzfläche zur angrenzenden SiO_2 -Schicht weist nach dem Tempern eine Erhöhung der r.m.s.-Rauigkeit um 120 % auf, was Hinweis auf Interdiffusionsprozesse auch an dieser Grenzfläche ist. Es ist bekannt, dass Temperaturen von 650°C zu einer Dissoziation von SiO_2 und somit zu einer Diffusion von Sauerstoff aus der SiO_2 -Schicht führen [Wang 1991]. Dem Oxidationsprofil zufolge findet der dominierende Oxidationsprozess jedoch an der Pt-Grenzfläche und innerhalb der Pt-Schicht statt. Da sowohl Löslichkeit als auch Diffusionsrate von Sauerstoff in Pt Einkristallen sehr gering ist [Velho 1972], muss die Propagation von Sauerstoff hauptsächlich entlang der Korngrenzen von Pt erfolgen.

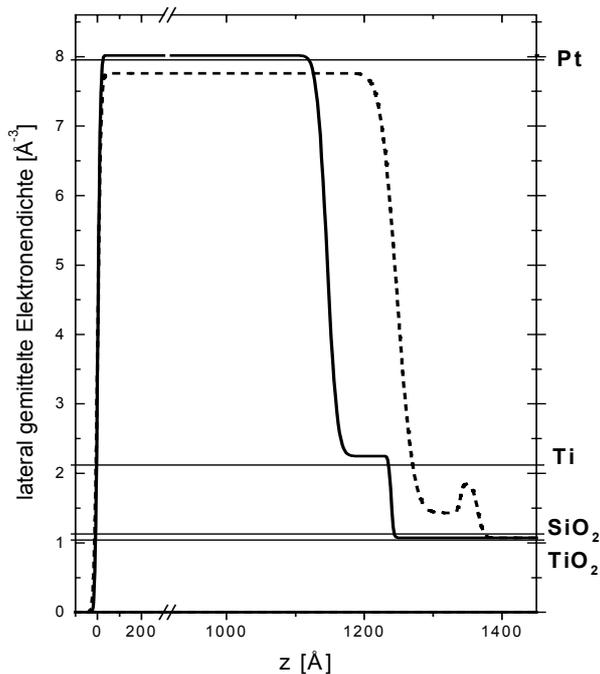


Abb. 6.3.5: Gezeigt sind die aus den besten Anpassungen an die Reflektivitätsdaten errechneten Elektronendichteprofile für die unbehandelte Probe (durchgezogene Linie) und für die ausgeheizte Probe (gestrichelte Linie). In beiden Fällen wurde die Position der mittleren freien Pt Grenzfläche als Nullpunkt der Abszisse gewählt. Horizontale Linien bezeichnen die tabellarisierten Standardwerte für Volumen Kristalle der entsprechenden Materialien. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nicht die volle Ausdehnung der 100 nm dicken obersten Schicht gezeigt.

Die Oxidation und Interdiffusion von Ti könnte zusammen mit der dünnen Ti Restschicht für die beobachteten Adhäsionsverluste im wärmebehandelten Elektrodensystem verantwortlich sein [Sreenivas 1994] [Dehm 1999]. Die Zunahme der Schichtdicken des Ti- und Pt-Films deuten auf einen mit dem Tempern verbundenen Relaxationsprozess hin. Dieses Ergebnis steht in Zusammenhang mit unabhängigen Experimenten an äquivalenten Proben, in denen Hinweise auf die wärmeinduzierte Spannungsänderungen innerhalb des Filmsystems gefunden wurden. *Schindler et al.* berichten eine Zunahme der Zugspannung von einem nicht bestimmtem Ausgangszustand des ungetemperten Elektrodensystems [Schindler 1997].

Die in der diffusen Streuung zu beobachtenden geringfügigen Veränderungen im totalen Streuniveau können auf Veränderungen der lateralen Korrelationslänge in der Oberfläche der obersten (Pt) Schicht zurückgeführt werden. Aufgrund der im Vergleich zur Informationstiefe der Röntgenstrahlen großen Dicke des Pt-Films, werden sich vornehmlich Änderungen der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion der obersten Schicht (i.e. Änderungen der Pt-Oberflächenmorphologie) auf das Niveau der diffusen Streuung auswirken. Zur Berechnung der diffusen Intensitätsverteilung wurde das Elektrodensystem daher durch eine Pt-Einfachschicht auf SiO_2 Substrat genähert. Als Rauigkeitsparameter wurden $\sigma=10\text{\AA}$ für die unbehandelte Probe und $\sigma = 11 \text{\AA}$ für die ausgeheizte Probe verwendet, was im Rahmen des diskutierten Oberflächenmodells in guter Übereinstimmung mit den Reflektivitätsdaten ist. Die diffuse Streuung in spekulärer Richtung, von den Offset-Scans gemessen, fällt bei beiden Probenserien für große Impulsüberträge einem Potenzgesetz folgend mit $Q_z^{(-4.05\pm 0.1)}$ ab (Abb. 6.3.3), was nach Gleichung (2.30) auf einen Hurst-Parameter von $H = 0.95\pm 0.1$ führt. Die Simulationen der diffusen Streuung wurden daher mit $H = 1$ durchgeführt und zeigen sowohl bei Detektor- und Rocking-Kurven eine Zunahme der lateralen Korrelationslänge um nahezu 50% von $\xi = 520 \text{\AA}$ vor der Wärmebehandlung auf $\xi = 820 \text{\AA}$ nach der Wärmebehandlung (Abb. 6.3.7). Das 30-minütige Tempern

bei 650°C verursacht demnach Änderungen in der Oberflächenmorphologie des Pt-Films auf der Nanometer-Skala. Diese Ergebnisse korrelieren mit unabhängigen Mikroskopie-Messungen, in denen nach äquivalenter Wärmebehandlung eine Zunahme der Korngrößen innerhalb der Pt-Schicht von 500 Å auf mehr als 1000 Å beobachtet werden konnte [Hartner 2000].

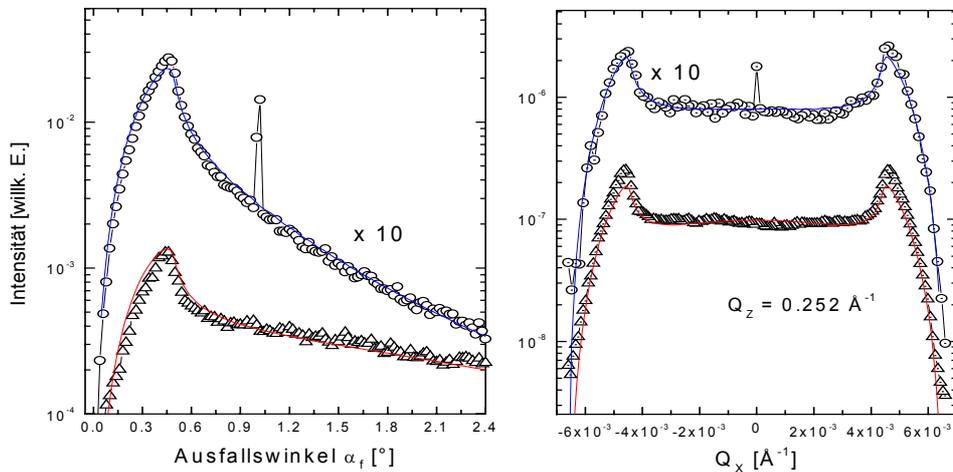


Abb. 6.3.6: Die links gezeigten Detektor-Kurven wurden von der unbehandelten Probe bei einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 1.0^\circ$ aufgenommen (\circ), von der ausgeheizten Probe bei $\alpha_i = 3.0^\circ$ (\square). Beide Datensätze wurden mit einem Rauigkeitsexponenten von $H = 1$ simuliert, der aus dem Abfall der diffusen Streustrahlung in spekulärer Richtung abgeleitet werden kann. Die rechts dargestellten Rocking-Kurven wurden bei $Q_z = 0.252 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommen und mit den gleichen Parametern simuliert.

6.3.2.2 Ferroelektrische SBT-Filme

Reflektivität

Die Einflüsse des zusätzlichen SBT-Films auf die Röntgenreflektivität des Schichtsystems werden in Abbildung 6.3.8 deutlich. Aufgrund der im Vergleich zu Pt geringen Dichte des Ferroelektrikums ($\rho^{S0.9B2.18T} = 9.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bzw. $\rho^{SB2.18T} = 9.11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ im Vergleich zu $\rho^{Pt} = 21.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ist ein Einbruch der Intensität vom Plateau der Totalreflexion bereits bei kleinerem Impulsübertrag ab dem für die SBT-Schicht kritischen Winkel α_c^{SBT} erkennbar⁴⁰. Die starke Intensitätsabnahme ist jedoch -ähnlich dem Verhalten eines Wellenleiters nahe der Resonanzbedingung- auf einen engen Bereich des Impulsraums begrenzt: für größere Impulsüberträge nimmt die spekulär reflektierte Intensität wieder zu, bis sie nach Überschreiten des kritischen Winkels α_c^{Pt} der Pt-Schicht dem Verlauf der Reflektivität des Elektrodenschichtsystems folgt. Selbst die Schichtdickenszillationen der Pt-Schicht werden für große Impulsüberträge reproduziert. Das Analogon zum Wellenleitereffekt ist hier lediglich als Memorandum zu verstehen, dass für Einfallswinkel unterhalb α_c^{Pt} (und Eindringtiefen A größer als die Dicke der Deckschicht) externe Totalreflexion an der Pt-Grenzfläche stattfindet. Resonantes Einkoppeln einer Röntgenwellen-Mode in die SBT-Schicht ist nur in Anwesenheit einer zusätzlichen Deckschicht höherer Dichte als der von SBT möglich, da erst dann eine weitere Totalreflexion an einer zweiten Grenzfläche und somit eine laterale Propagation innerhalb der Schicht stattfinden kann. Der starke Intensitätseinbruch am kritischen Winkel der SBT-Schicht lässt vielmehr eine starke Aufrauung der Filmoberfläche vermuten⁴¹. Erst oberhalb von α_c^{SBT} ist die Eindringtiefe A groß genug, um im detektierten Signal auch wesentliche Streuanteile der darunter liegenden Schichten zu erhalten. Mit steigendem Einfallswinkel wächst die Eindringtiefe und somit der Anteil der von der Elektrode totalreflektierten Intensität, bis α_c^{Pt} erreicht ist. Die Fresnelreflektivität des zuvor untersuchten Elektrodensystems wird oberhalb von α_c^{Pt} (bis auf einen Vorfaktor) nahezu perfekt repliziert, was ebenso auf eine rauigkeitsbedingte Unterdrückung der Anteile elektronischer Reflektivität von der SBT-Filmoberfläche deutet.

⁴⁰ Die nominellen röntgenoptischen Daten der verwendeten Materialien sind in Anhang A zusammengefasst.

⁴¹ Eine weitere Möglichkeit der Unterdrückung elektronischer Reflektivität kann ausschließlich auf Interferenzeffekte zurückgeführt werden, wie beispielsweise von *Röhlsberger* gezeigt wurde. Im vorliegenden Fall kann die Stärke des Einbruchs der Reflektivität im Rahmen der Fresnel-Theorie vollständig durch überhöhte Rauigkeit beschrieben werden.

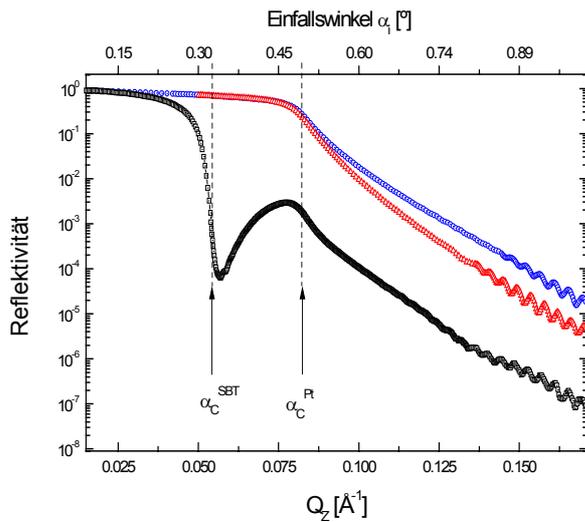


Abb.6.3.8: Die Fresnel-Reflektivität des mit SBT beschichteten Elektrodensystems (untere Kurve) zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum oben analysierten Pt/Ti-Schichtsystem (obere Kurve: unbehandelt, mittlere Kurve: ausgeheizt). Besonders hervorzuheben ist der starke Abfall am kritischen Winkel α_c^{SBT} des SBT-Films sowie die (bis auf einen Vorfaktor) exakte Replikation der Elektroden-Reflektivität für große Impulsüberträge. Die eingezeichneten Positionen entsprechen den nominellen Werten der kritischen Winkel für Pt bzw. SBT.

Im Einfallswinkelbereich unterhalb α_c^{Pt} sind schichtdickenbedingte Oszillationen im Reflektivitätssignal nur von der oberen SBT-Schicht zu erwarten, da aufgrund der Totalreflexion an der Pt Grenzfläche keine weitere Grenzfläche zur Erzeugung von Interferenzen zur Verfügung steht. Bestmögliche Anpassungen an die Schichtdicke des ferroelektrischen Films erfolgen daher im Bereich $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$. Ebenso dominierend in diesem Intervall ist der Einfluss der Oberflächenrauigkeit des SBT-Films: Unterhalb α_c^{Pt} , im Bereich externer Totalreflexion bezüglich der Pt-Grenzfläche, ist der Realteil des brechungskorrigierten vertikalen Impulsübertrags $\text{Re}(Q_z^{Pt}) = 2\text{Re}(k_{i,z}^{Pt})$ auf die Pt-Grenzfläche vernachlässigbar und der rauigkeitsbedingte Dämpfungsfaktor der Fresnelreflektivität, $\exp(-2\sigma_{Pt}^2 k_{i,z}^{SBT} \text{Re}(k_{i,z}^{Pt}))$, somit Eins (vgl. Gleichung (2.24) in Kap. 2). Dämpfungen der Fresnel-Reflektivität können somit für $\alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ ausschließlich auf Rauigkeitseinflüsse der obersten SBT Schicht zurückgeführt werden. Für $\alpha_i > \alpha_c^{Pt}$ dominiert das Elektrodenschichtsystem das Aussehen der Reflektivitätskurve. Dieses ungewöhnliche Zusammenspiel röntgenoptischer Parameter (Dichte, Rauigkeit, Eindringtiefe) hat den Vorteil, dass Fitparameter der Teilsysteme in separaten Bereichen des Impulsraums gewonnen werden können: die obere SBT-Schicht wird unterhalb α_c^{Pt} angepasst, wohingegen die Parameter der Elektrodenstruktur ausschließlich den Intensitätsverlauf oberhalb α_c^{Pt} bestimmen. Es ist zu erwarten, dass der Übergangsbereich um α_c^{Pt} auch von Effekten der SBT-Pt-Grenzfläche dominiert wird. Der Nachteil dieser forcierten Separation ist die starke Einschränkung des zugänglichen Impulsraumes für eine korrekte Anpassung der SBT-Schichtparameter. Üblicherweise erfolgt eine präzise Bestimmung der Rauigkeitsparameter aus der exponentiellen Dämpfung des spekulär reflektierten Signals über einen hinreichend großen dynamischen Bereich im Impulsraum. Hinzu kommt die starke Ausdämpfung der SBT-Schichtdickenoszillationen, die eine geringe Sensitivität der Rauigkeitsanpassung in diesem Bereich zur Folge hat. Erst im differenzierten Reflektivitätssignal $d/dQ_z (R)$ ist die periodische Modulation der Intensität klar zu erkennen (Abbildung 6.3.9). Der Rauigkeitsparameter der SBT-Oberfläche wird daher zunächst mit der Methode der kleinsten Quadrate (in Verbindung mit den übrigen SBT Schichtparametern) mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 3 \text{ \AA}$ vorbestimmt und schließlich im differenzierten Signal manuell fixiert.

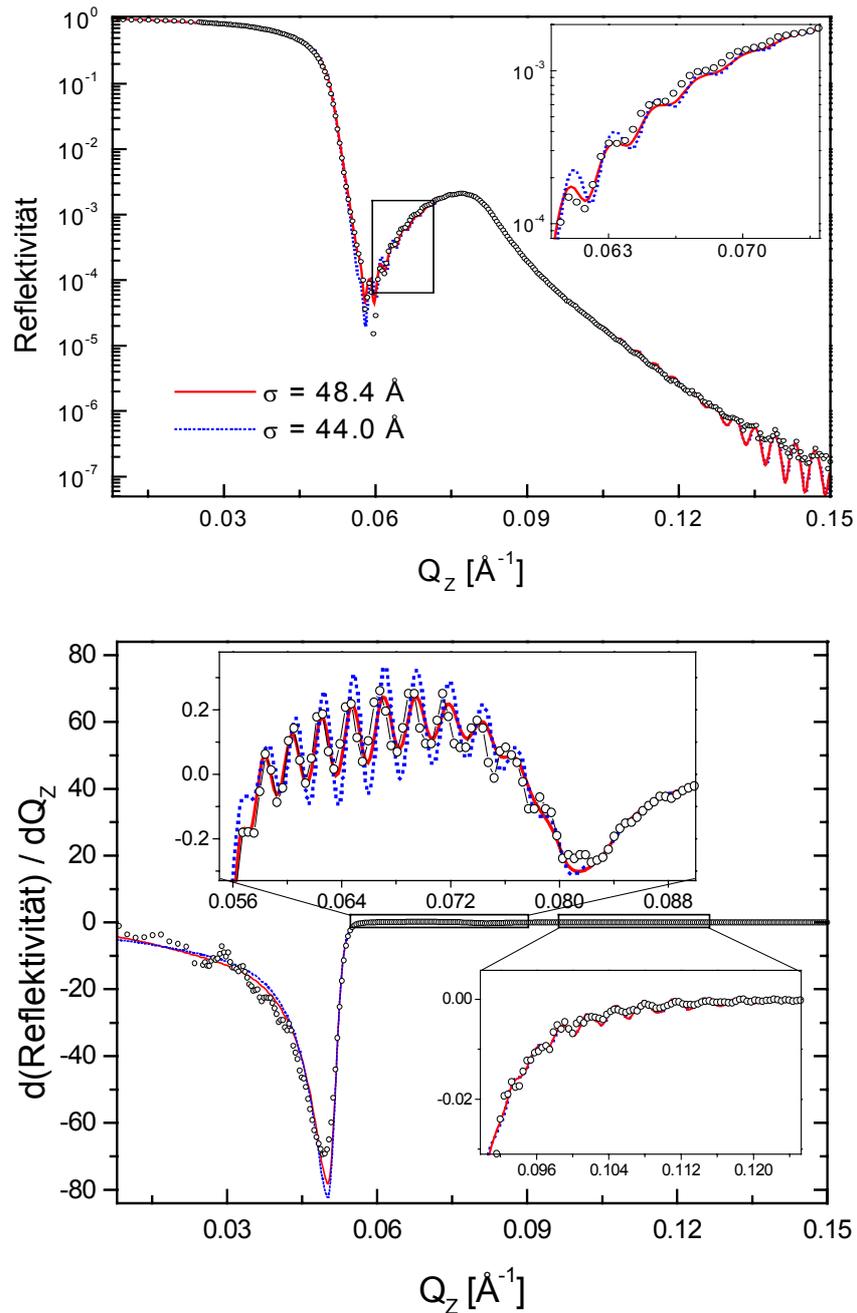


Abb.6.3.9: Der Rauigkeitseinfluss der SBT-Oberfläche ist aufgrund des schwachen Kontrasts der Schichtdickenoszillationen nur mit Einschränkungen in der Genauigkeit direkt aus dem spekulär reflektierten Signal bestimmbar (oben). Erst unter Hinzunahme des differenzierten Signals (unten) ist eine konsistente Anpassung von σ^{SBT} möglich. Gezeigt ist eine (untergrund- und ausleuchtungskorrigierte) Messung an einer 180 nm dicken $SB_{2,18T}$ Schicht (\circ), sowie zwei Anpassungen mit $\sigma^{SBT} = 48.4 \text{ \AA}$ und $\sigma^{SBT} = 44.0 \text{ \AA}$. Maximale Sensitivität wird im Bereich $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ erreicht (oberer Ausschnitt unten); der Einfluss der Rauigkeit auf die Reflektivität im Bereich $\alpha_i > \alpha_c^{Pt}$ ist vernachlässigbar (unterer Ausschnitt unten).

Eine weitere Problematik hinsichtlich der Datenanpassung ergibt sich aus der Korrektur der Rohdaten hinsichtlich des Streuuntergrunds. Die diffuse Streuung dominiert das spekulär reflektierte Signal in Bereichen, in denen bei gängigen Reflektivitätsmessungen keine Korrekturen notwendig sind, nämlich in einem Bereich oberhalb des kritischen Winkels des Substrats. Bereits für Einfallswinkel von nur wenigen hundertstel Grad oberhalb α_c^{SBT} ist die Reflektivität stark unterdrückt und erzwingt eine

Untergrundkorrektur der Daten (siehe oben und Abb. 6.3.11). Die Einfallswinkel in diesem Bereich des Impulsraums sind nahe der kritischen Winkel α_c^{SBT} und α_c^{Pt} , was zu Yoneda-Maxima in der diffusen Streuung nahe (für $\alpha_i = \alpha_c$ sogar exakt unterhalb) der spekulären Kurve führt (Abb. 6.3.10). Eine reguläre Offset-Messung nahe der spekulären Bedingung liefert für diesen Winkelbereich in jedem Fall einen verfälschten Untergrund. Die Messung integriert entweder zwangsläufig über die Yoneda-Maxima, was einen zu hohen Untergrund vorspiegelt (A in Abb. 6.3.10), oder (für $\alpha_i = \alpha_c$) vernachlässigt das Yoneda-Maximum unter der spekulären Kurve und liefert zu geringe Intensitäten (B).

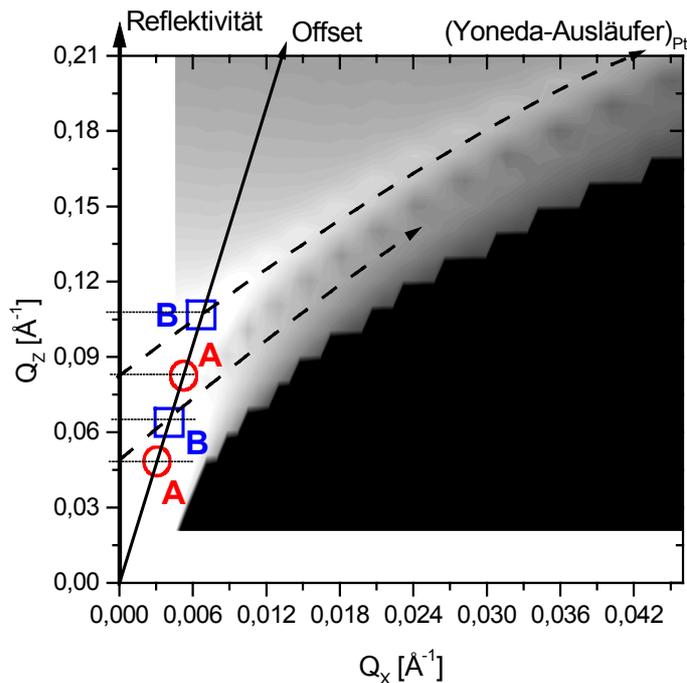


Abb.6.3.10: Gezeigt ist die Intensitätsverteilung im Bereich um die spekuläre Reflektivität ($Q_x = 0$) einer 180 nm $SB_{2.18}T$ -Probe (siehe Text). Deutlich zu sehen sind die Ausläufer überhöhter diffuser Streuung (Yoneda-Ausläufer) der Pt (oben) und SBT-Grenzfläche (unten). Hohe Intensitäten entsprechen hellen Schattierungen, wobei der schwarze Bereich der Probenabschattung entspricht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind der Offset-Scan unrealistisch weit von der Reflektivitätskurve abgesetzt und die Randbereiche ausgenommen worden. Die diskreten Stufen in der gezeigten Streuverteilung sind auf die Diskretisierung des darstellenden Koordinatensystems zurückzuführen.

Die Bestimmung des diffusen Streuuntergrundes unter spekulärer Bedingung erfolgte daher in den meisten Fällen aus einer Schar von Rocking-Kurven, die bei verschiedenen vertikalen Impulsüberträgen Q_z symmetrisch um die spekuläre Kurve aufgenommen wurden. Der diffuse Anteil im reflektierten Signal ergibt sich dabei durch Extrapolation nach $Q_x = 0$ der Flankenverläufe der Rocking-Kurven. Das daraus gewonnene Verhältnis zwischen den Intensitäten diffusen Ursprungs und den entsprechenden Maxima der Rocking-Kurven ermöglicht die Berechnung des interpolierten, totalen Untergrundniveaus durch Multiplikation mit den Messwerten der gemessenen Reflektivitätskurve⁴².

⁴² Die Berechnung ist notwendig, da die Rocking-Kurven aufgrund der benötigten Auflösung in Q_x -Richtung mit im Vergleich zur Reflektivitätsmessung sehr enger Detektorblende aufgenommen werden.

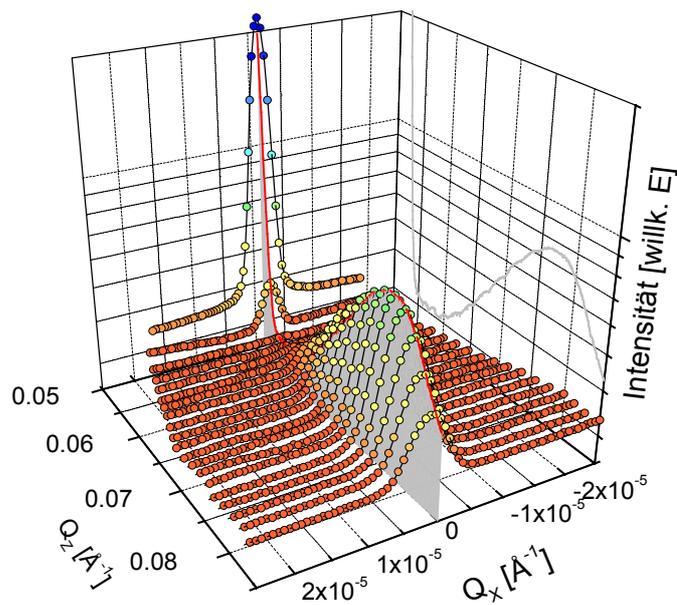


Abb.6.3.11: Die Intensitätsverteilung um den spekulären Reflex, gemessen mit Hilfe einer Schar von Rocking-Kurven, zeigt deutlich die Dominanz der diffusen Streuung im Bereich des starken Intensitätseinbruchs bei α_c^{SBT} . Der spekuläre Anteil der Rocking-Kurven verschwindet nahezu vollständig. Die projizierte Kurve spiegelt den Verlauf des reflektierten Gesamtsignals wider. Durch Extrapolation auf $Q_x = 0$ lässt sich aus den Rocking-Kurven der Verlauf des totalen Untergrundstreuenniveaus bestimmen (siehe Text).

Selbst in Fällen, in denen nur wenige Rocking-Kurven zur Verfügung stehen, liefert eine lineare Approximation der durch die Rocking-Kurven erzeugten Stützstellen eine sinnvolle Untergrundkorrektur. In Abbildung 6.3.12 sind die Extrembeispiele einer dichten Punktmenge von 23 Stützstellen und einer linearen Approximation durch nur 3 Punkte gegenübergestellt. Da der Untergrund bis auf den Bereich um den kritischen Winkel α_c^{SBT} um nahezu zwei Größenordnungen unterhalb des Reflektivitätssignals liegt, ergeben sich klare Abweichungen im korrigierten Signal lediglich im Bereich um α_c^{SBT} , der demzufolge für die Simulation dieser Daten ausser Acht gelassen werden muss. Zur korrekten Anpassung der SBT-Parameter steht allerdings nach wie vor ein genügend großer Bereich des Impulsraums $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ zur Verfügung, was insbesondere die Übereinstimmung des differenzierten Reflektivitätssignals für $Q_z > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ nahe legt.

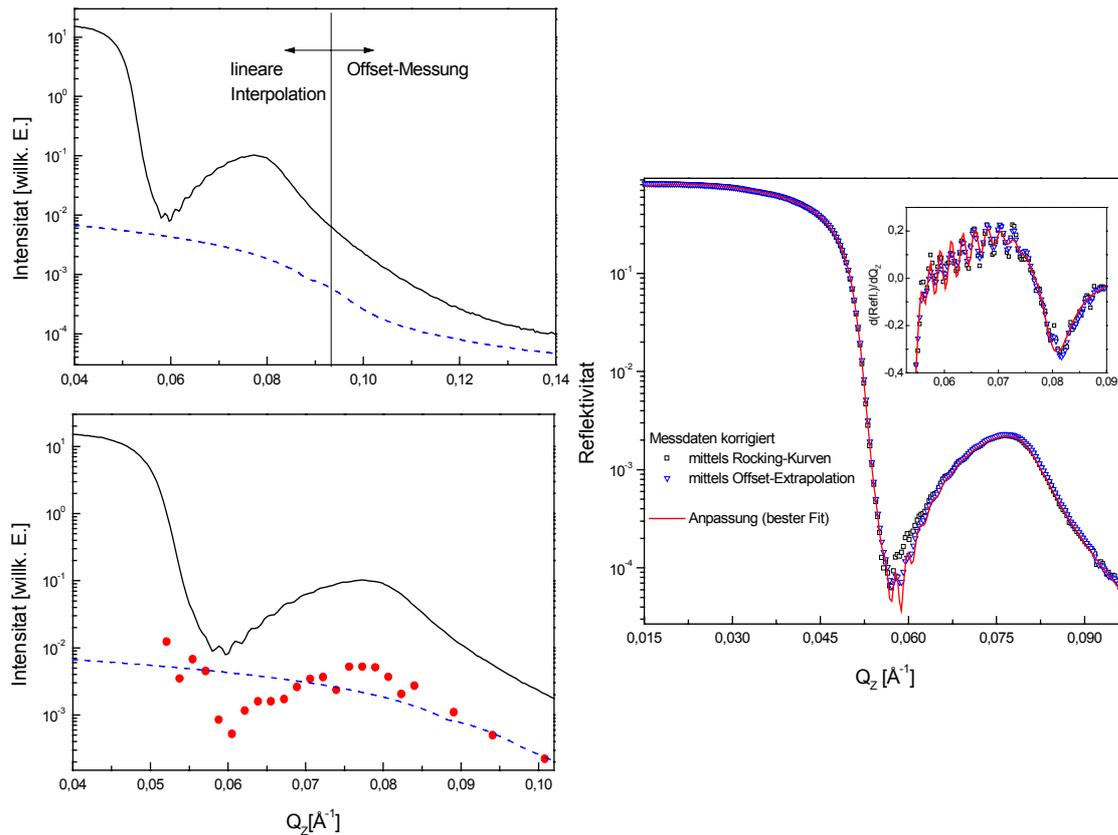


Abb. 6.3.12: links: Der untere Graph zeigt den Ausschnitt aus einer an 180 nm $SBT_{2,18}T$ gemessenen Reflektivitätskurve, sowie die durch eine verschiedene Anzahl von Rocking-Kurven ermittelte Untergrundstreuung (Punkte: 23 diskrete Stützstellen; gestrichelte Linie: lineare Approximation durch 3 Stützstellen). Im oberen Graphen ist die gesamte Kurve dargestellt. Für große Einfallswinkel $\alpha_i \gg \alpha_c^{Pt}$ wurde der Untergrund durch eine Offset-Messung bestimmt. rechts: Gezeigt ist die Reflektivität nach Abzug des Streuuntergrundes, sowie im Ausschnitt das entsprechende differenzierte Signal (siehe Text).

In Abbildung 6.3.13 sind die korrigierten Reflektivitätsdaten der 180 nm SBT-Filme verschiedener Stöchiometrie gegenübergestellt. Der Intensitätseinbruch in der Umgebung des nominellen kritischen Winkels der SBT-Schicht umfasst in beiden Fällen mehr als vier Größenordnungen, der Anstieg zum nominellen kritischen Winkel der Pt-Schicht immer noch zwei. In der Gesamtübersicht (links) wird deutlich, dass die von der Sr-armen Schicht gestreute Intensität zu großen Impulsüberträgen hin ($\alpha_i \gg \alpha_c^{Pt}$) vergleichsweise weniger stark abfällt, was nach obiger Diskussion auf besser definierte Grenzflächen des darunter liegenden Substratsystems schließen lässt. Wie aufgrund der unterschiedlichen Dichten der beiden Filmtypen zu erwarten, ist ebenso eine Verschiebung der kritischen Winkel α_c^{SBT} gegeneinander (zu kleineren Werten für die Sr-arme Schicht) erkennbar. Die beiden Ausschnitte stellen einmal das Reflektivitätssignal (oben) sowie das differenzierte Signal (unten) jeweils im Einfallswinkelbereich $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ dar. Hervorzuheben sind die stark ausgeprägten Oszillationen in der Reflektivität der Sr-reichen Schicht, die besonders deutlich in der differenzierten Form hervortreten und ein klares Indiz für eine weniger starke Aufräuhung der SBT-Oberfläche sind.

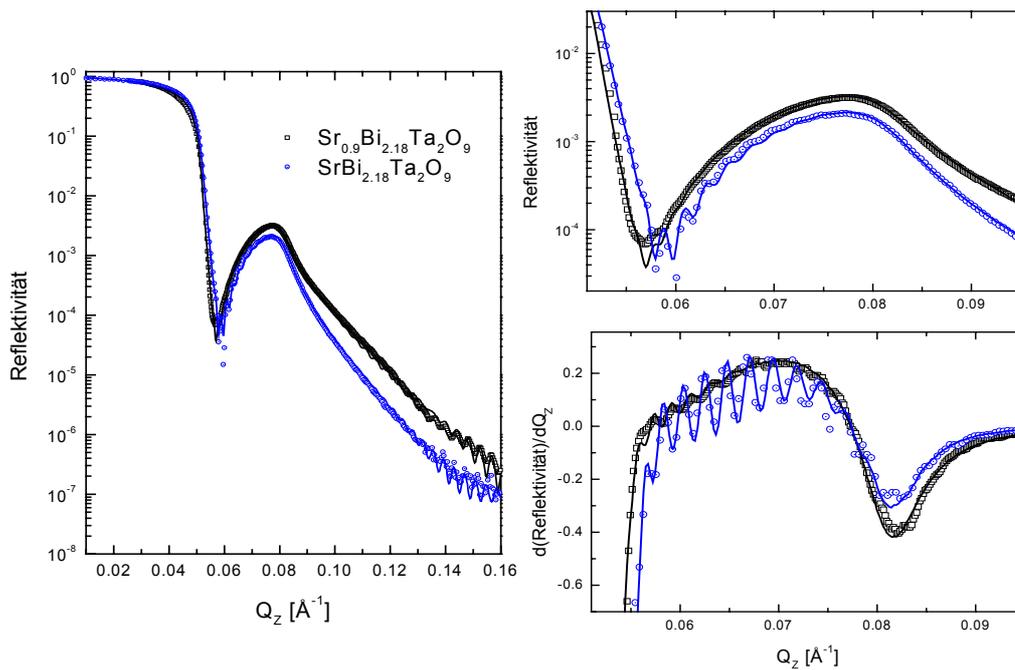


Abb.6.3.13: Messungen an nominell 180 nm dicken SBT-Filmen auf 100nm Pt / 10nm Ti / SiO₂ / Si Schichtelektroden. Punkte stellen (korrigierte) Messdaten dar, durchgezogene Linien die jeweils besten Anpassungen an die Daten (Beschreibung siehe Text).

Im Gegensatz zu den 180 nm dicken Filmen ist die Unterdrückung der Reflektivität im Bereich um α_c^{SBT} für die nominell 60 nm dicken SBT Filme weniger stark ausgeprägt (Abbildung 6.3.14). Er umfasst für beide untersuchten Stöchiometrien nicht ganz drei Größenordnungen, und die Restaurierung der Intensität bei α_c^{Pt} ist bereits nach gut einer Größenordnung abgeschlossen. Auch die Intensitätsmodulationen innerhalb des auf die SBT-Schicht sensitiven Einfallswinkelbereichs $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ zeigen weder im gemessenen Signal (rechts oben) noch im differenzierten Signal (rechts unten) den oben beobachteten drastischen Unterschied. Die Sr-arme Schicht weist, analog zu den Verhältnissen der dicken Filme, einen zu kleineren Einfallswinkeln verschobenen kritischen Winkel auf und zeigt im Streuniveau einen weniger starken Abfall gegenüber großen Impulsüberträgen (links). Besonders hervorzuheben ist der Reflektivitätsverlauf der Sr-reichen Schicht im Bereich der Totalreflexion, der einen Einbruch weit unterhalb von α_c^{SBT} aufweist (Ausschnitt links). Dieses Verhalten deutet auf einen realen Wellenleitereffekt hin, der durch ein entsprechend vertikal moduliertes Dichteprofil des Films generiert werden kann.

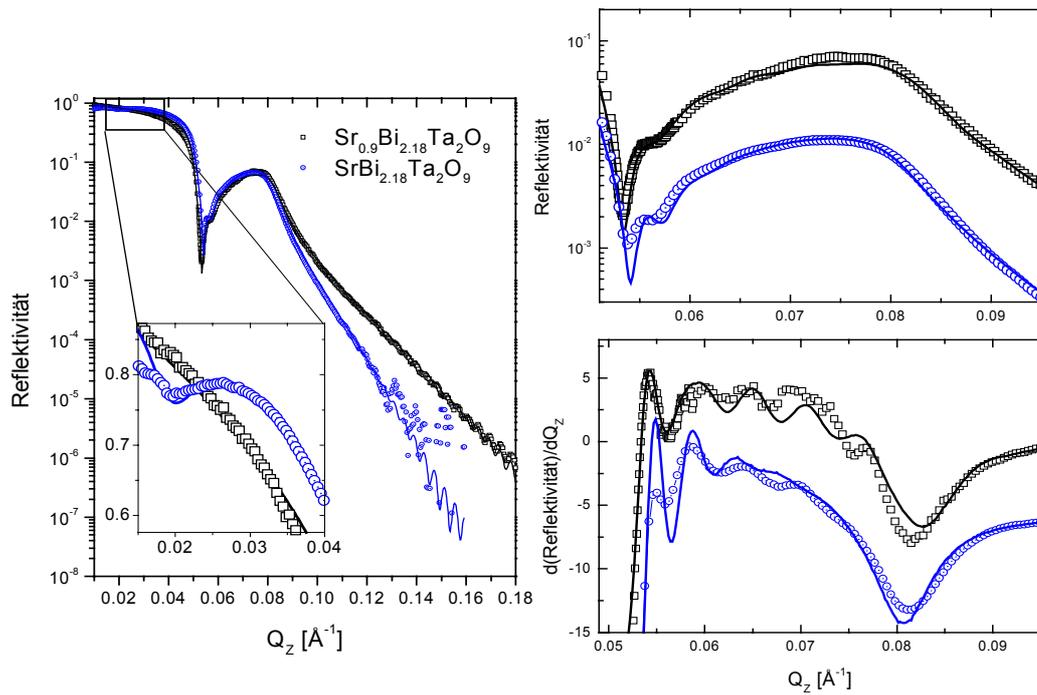


Abb.6.3.14: Messungen an nominell 60 nm dicken SBT-Filmen auf 100nm Pt / 10nm Ti / SiO_2 / Si Schichtelektroden. Punkte stellen (korrigierte) Messdaten dar, durchgezogene Linien die jeweils besten Anpassungen an die Daten. Zur besseren Übersicht wurden die Datensätze in den beiden rechten Graphen vertikal gegeneinander versetzt (Beschreibung siehe Text).

Diffuse Streuung

Die diffusen Streuteile unterhalb der spekulären Kurve, i.e. bei $Q_x = 0$, zeigen für große vertikale Impulsüberträge deutliche Änderungen mit der Schichtdicke (Abbildung 6.3.15). Die Intensität der dünnen Schichten fällt im Vergleich zur Streuung von den dicken Schichten stärker mit wachsenden Einfallswinkeln ab, was auf größere Rauigkeitsexponenten der Oberflächen der dicken Filme schließen lässt (vgl. Kap. 2). Die Unabhängigkeit dieses Verhaltens von der Stöchiometrie des SBT-Films könnte Hinweis auf den dominierenden Effekt des Depositionsverfahrens sein, etwa der Dauer der thermischen Belastung.

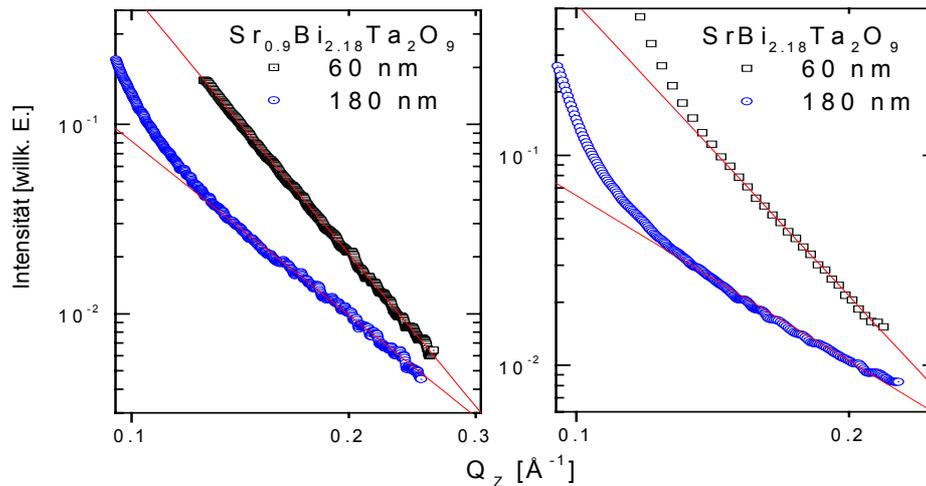


Abb. 6.3.15: Gezeigt sind Offset-Messungen mit $\Delta\varepsilon = 0.025^\circ$ für große vertikale Impulsüberträge ($\alpha_i \gg \alpha_c^{Pt}$), die aufgrund ihrer Nähe zur spekulären Bedingung die diffuse Streuintensität für $Q_x = 0$ annähern (Beschreibung siehe Text). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben.

Die aufgenommenen Rocking-Kurven bestätigen den für die Reflektivitäten festgestellten dominierenden Einfluss der vergrabenen Grenzflächen auf eindrucksvolle Weise. In der diffusen Streuung sind zunächst vier Maxima symmetrisch um die spekuläre Bedingung zu beobachten, von denen die inneren -im Fall dünner Filme- die Intensität der äusseren um nahezu eine Größenordnung übertreffen (Abb. 6.3.16). Die Position der inneren Maxima bei $\alpha_i \approx \alpha_c^{Pt}$ und $\alpha_f \approx \alpha_c^{Pt}$ legt nahe, dass es sich dabei um Yoneda-Maxima von der Pt-Grenzfläche der Substratelektrode handelt. Im Falle der äusseren Maxima ist eine analoge Zuordnung als Yoneda-Maxima der SBT Oberfläche irreführend, da ihre Positionen im Bezug auf α_i und α_f nicht mit den beobachteten (d.h. aus den Anpassungen an die Reflektivitätsdaten gewonnenen) kritischen Winkeln übereinstimmen. Die Abweichung beträgt für jede der Proben mehr als 10%. Zwar kann verstärkte Absorption zu einer effektiven Verschiebung der Position der Yoneda-Maxima führen, allerdings ist dieser Effekt typischerweise (für realistische Verhältnisse von $\delta/\beta \approx 0.1$) im Bereich weniger Prozent [Tolan 1999]. Die diffuse Streuung erreicht vielmehr ein jeweils lokales Minimum, wenn $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$ oder $\alpha_f \approx \alpha_c^{SBT}$ erfüllt ist. Das legt nahe, den Ursprung der äusseren Maxima nicht in einer Überhöhung der diffusen Streuung durch die erhöhte Transmissionsfunktion $T(k_{i,f})$ am kritischen Winkel zu suchen, sondern andere röntgenoptische Effekte in Betracht zu ziehen. Wie im folgenden gezeigt werden wird, handelt es sich (ähnlich zu den Verhältnissen der Reflektivitätsmessungen) um ein Zusammenspiel aus Oberflächenrauhigkeit und zunehmender Dominanz der vergrabenen Substratgrenzfläche. Auch der Trend der Reflektivitätssignale hinsichtlich der Schichtdickenabhängigkeit setzt sich hier fort: das Streuniveau der dünnen Schichten übertrifft das der dicken Schichten um etwa eine Größenordnung. Für kleine Impulsüberträge unterscheiden sich die Gesamtintensitäten für gleiche Schichtdicken kaum. Allerdings ist für dünne SBT Filme eine klare Abweichung im funktionalen Verlauf der diffusen Streuung symmetrisch um den Bereich des spekulären Reflexes zu sehen (links in Abb. 6.3.16), was auf unterschiedliche laterale Korrelationslängen der Grenzfläche, die das diffuse Streusignal in diesem

Bereich dominiert, schließen lässt⁴³. Für dicke Filme gibt es zwar Abweichungen im totalen Streuniveau, der funktionale Verlauf wird jedoch nicht offensichtlich verändert. Analoges lässt sich für dicke SBT-Filme bei großen Impulsüberträgen beobachten (rechts in Abb. 6.3.16). Dort fällt die Änderung des Streuniveaus stärker aus, der Streuverlauf bleibt allerdings nach wie vor unbeeinträchtigt. Diese Ergebnisse korrelieren mit den beobachteten Rauigkeitsverhältnissen der Reflektivitäten bei großen Impulsüberträgen, was darauf hinweist, dass es sich bei der für die diffusen Streubeiträge zwischen den inneren Yoneda-Maxima verantwortlichen Grenzfläche um die untere SBT-Filmgrenzfläche zum Elektrodensubstrat handelt. Der Rauigkeitseinfluss der Q_z -Abhängigkeit geht durch den Vorfaktor $|Q_z \cdot t|^{-2} \exp(-[(Q_z \cdot t)^2 + (Q_z^* \cdot t)^2] \sigma^2 / 2)$ explizit in den Strukturfaktor und somit in das Verhalten des globalen Streuniveaus ein (vgl. Kap. 2).

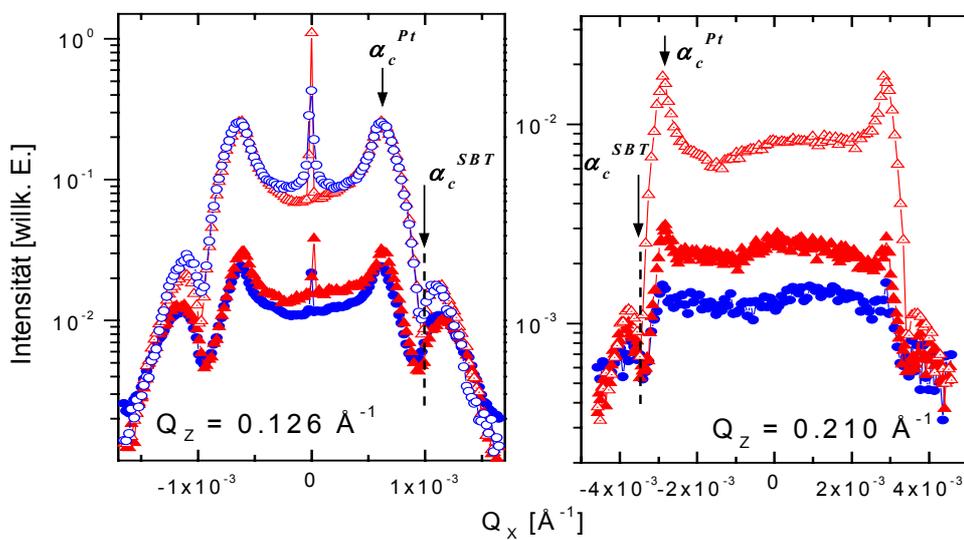


Abb.6.3.16: Dargestellt ist eine Gegenüberstellung der Rocking-Kurven an allen Probensystemen: 60 nm $S_{0,9}B_{2,18}T$ (offenes Dreieck), 60 nm $SB_{2,18}T$ (offener Kreis), 180 nm $S_{0,9}B_{2,18}T$ (volles Dreieck) und 180 nm $SB_{2,18}T$ (voller Kreis). Für den 60 nm dicken $SB_{2,18}T$ wurde keine Rocking-Kurve bei $Q_z = 0.210 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommen. Markiert sind Positionen, in denen die Einfallswinkel (links) oder Ausfallswinkel (rechts) den nominellen kritischen Winkeln α_c^{Pt} bzw. α_c^{SBT} entsprechen. (Beschreibung siehe Text)

Diskussion

Die Ergebnisse der Anpassungen an die Reflektivitätskurven bestätigen die starke Rauigkeit der SBT-Oberfläche in Verbindung mit einer gut definierten Grenzfläche zur darunter liegenden Substratelektrode. Eine Zusammenfassung findet sich in Tabelle 2. Das Elektronendichteprofil des SBT-Films wird dabei durch maximal drei unabhängige Schichten simuliert, was –analog zu den Verhältnissen der unbeschichteten Elektrodenoberfläche– auf ein komplexeres Dichteprofil vor allem in Grenzflächennähe aufgrund korrigierter Oberflächen hinweist (siehe oben). Die Gesamtschichtdicke des SBT Films setzt sich somit aus der Summe der unabhängigen Teilschichten zusammen, wohingegen die Oberflächenrauigkeit durch den Rauigkeitsparameter σ der obersten

⁴³ Änderungen in der Krümmung können aufgrund der vergleichbaren Halbwertsbreiten der spekulären Reflexe ausgeschlossen werden.

Deckschicht beschrieben wird. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass neben der statistischen Verteilung von Körnern unterschiedlicher Größe und Orientierung auch Oberflächenkorrugationen einzelner Körner in die Gesamtrauhigkeit miteinbezogen werden müssen. Große Korrugationen zwischen benachbarten Körnern werden dabei durch eine homogenisierte Zusatzschicht reduzierter Dichte beschrieben; die Oberflächenrauigkeit ist dann die über alle Körner gemittelte Korrugation auf den Körnern. Sind beide Korrugationsarten von derselben Größe (oder im Fall perfekt glatter Körner), können die Einzelbeiträge nicht separiert werden und gehen in die Anpassung nur als gemittelter Rauigkeitsparameter ein, wie auch im Fall der oben untersuchten Pt-Oberflächen.

Tabelle 2: Die Zusammenfassung zeigt eine Übersicht der verwendeten röntgenoptischen Parameter zur Anpassung der Röntgenreflektivitäten der untersuchten SBT-Filme. Als Ausgangswerte für die Anpassung der Substratelektrode wurden die Ergebnisse der Messungen am reinen Elektrodenschichtsystem verwendet (Kapitel 6.3.2). Werte in eckigen Klammern wurden konstant gehalten. Die Fitprozedur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate

		$\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$		$\text{SrBi}_{2.18}\text{Ta}_2\text{O}_9$	
		600 Å	1800 Å	600 Å	1800 Å
1. Deckschicht	d [Å]	60 ± 5		50.3 ± 0.5	
	σ [Å]	55 ± 5		52.8 ± 0.2	
	δ	(4.78 ± 0.9) · 10 ⁻⁷		(8.81 ± 0.08) · 10 ⁻⁶	
	β	(3.0 ± 1.1) · 10 ⁻⁸		(5.5 ± 0.5) · 10 ⁻⁷	
2. Deckschicht	d [Å]	80 ± 3		10 ± 1	90 ± 5
	σ [Å]	20 ± 2		57.5 ± 0.3	48.4 ± 0.5
	δ	(1.05 ± 0.05) · 10 ⁻⁶		(7.14 ± 0.07) · 10 ⁻⁶	(7.58 ± 0.35) · 10 ⁻⁶
	β	(6.5 ± 2.4) · 10 ⁻⁸		(4.5 ± 0.4) · 10 ⁻⁷	(4.8 ± 0.2) · 10 ⁻⁷
SBT	d [Å]	619 ± 2	1683 ± 5	619 ± 3	1634 ± 3
	σ [Å]	69.5 ± 1	79.4 ± 1.5	65 ± 0.5	69.3 ± 1
	δ	(1.37 ± 0.01) · 10 ⁻⁵	(1.41 ± 0.01) · 10 ⁻⁵	(1.40 ± 0.01) · 10 ⁻⁵	(1.43 ± 0.01) · 10 ⁻⁵
	β	(8.65 ± 0.04) · 10 ⁻⁷	(8.40 ± 0.04) · 10 ⁻⁷	(8.84 ± 0.05) · 10 ⁻⁷	(9.05 ± 0.05) · 10 ⁻⁷
Zwischenschicht	d [Å]	35.7 ± 3	45.3 ± 2	19 ± 4	28.7 ± 1
	σ [Å]	16.6 ± 1	17.8 ± 3	15.2 ± 2.5	33.3 ± 3
	δ	(1.64 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(1.72 ± 0.04) · 10 ⁻⁵	(1.69 ± 0.24) · 10 ⁻⁵	(2.72 ± 0.05) · 10 ⁻⁵
	β	(2.97 ± 0.15) · 10 ⁻⁶	(2.78 ± 0.28) · 10 ⁻⁶	(1.70 ± 0.25) · 10 ⁻⁶	(2.69 ± 0.27) · 10 ⁻⁶
Pt / TiO_{2-x}	d [Å]	1185 ± 2.5	1235.3 ± 2.5	1190.2 ± 2.5	1258.7 ± 2.5
	σ [Å]	16.3 ± 0.2	21.7 ± 0.2	20.3 ± 0.2	21.4 ± 0.2
	δ	(3.66 ± 0.01) · 10 ⁻⁵	(3.63 ± 0.01) · 10 ⁻⁵	(3.51 ± 0.01) · 10 ⁻⁵	(3.57 ± 0.01) · 10 ⁻⁵
	β	(0.27 ± 0.02) · 10 ⁻⁵	(0.27 ± 0.02) · 10 ⁻⁵	(0.27 ± 0.02) · 10 ⁻⁵	(0.27 ± 0.02) · 10 ⁻⁵
TiO_{2-x}	d [Å]	121 ± 2	109 ± 2	110 ± 2	110 ± 2
	σ [Å]	≥ 25	≥ 13.8	≥ 25	≥ 18.4
	δ	(0.68 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(0.42 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(0.65 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(0.65 ± 0.03) · 10 ⁻⁵
	β	(2.5 ± 2.0) · 10 ⁻⁷	(1.6 ± 2.0) · 10 ⁻⁷	(2.5 ± 2.0) · 10 ⁻⁷	(2.5 ± 2.0) · 10 ⁻⁷
Ti	d [Å]	15 ± 1	15 ± 1	20 ± 1	19.5 ± 1
	σ [Å]	10 ± 0.5	13 ± 0.5	9 ± 0.5	9 ± 0.5
	δ	(0.87 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(0.84 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(0.89 ± 0.03) · 10 ⁻⁵	(0.9 ± 0.03) · 10 ⁻⁵
	β	(5.07 ± 5) · 10 ⁻⁷	(5.07 ± 5) · 10 ⁻⁷	(5.07 ± 5) · 10 ⁻⁷	(5.4 ± 5) · 10 ⁻⁷
SiO₂	d [Å]	[6250]	[6250]	[6250]	[6250]
	σ [Å]	10 ± 1	10.6 ± 1	10 ± 1	10.5 ± 1
	δ	[5.048 · 10 ⁻⁶]	[5.048 · 10 ⁻⁶]	[5.048 · 10 ⁻⁶]	[5.048 · 10 ⁻⁶]
	β	[8.67 · 10 ⁻⁸]	[8.67 · 10 ⁻⁸]	[8.67 · 10 ⁻⁸]	[8.67 · 10 ⁻⁸]

Eine Ausnahme der Summenregel zur Berechnung der Gesamtschichtdicke bildet die nominell 60 nm dicke, Sr-arme SBT-Schicht, bei der die extrem reduzierte Dichte der obersten Deckschicht auf einen zusätzlichen Oberflächenfilm wahrscheinlich organischer Natur schließen lässt (z. B. Photolackreste der Probenpräparation oder langkettige Kohlenwasserstoffreste der Säuberung mit Aceton). Interessant ist ebenso zu bemerken, dass die Elektronendichte der nominell 60 nm dicken, Sr-reichen Schicht nicht monoton zur Oberfläche abnimmt (wie bei der restlichen Probenserie), sondern vielmehr in einer 5 nm dicken Schicht an der Oberfläche überhöht ist. Die Zahlenwerte der Grenzflächenbreite und -rauigkeit der dichter reduzierten inneren Schicht (d_2 , σ_2) sind cum grano salis zu nehmen, da der Verlauf des Elektronendichteprofiles in diesem Tiefenbereich aufgrund der großen Grenzflächenbreite der darunter liegenden (SBT-)Schicht nur schwach von diesen Parametern beeinflusst wird. Dennoch wird das Zunehmen der Elektronendichte zur Oberfläche richtig beschrieben. Innerhalb dieser einem Potentialtopf ähnlichen Modulation kann es zur resonanten Anregung einer Röntgenwellen-Mode kommen, dem sogenannten Wellenleiter-Effekt, was mit einer Kopplung der Mode in die dichter reduzierte Schicht und somit mit einem lokalen Einbruch im Totalreflexionsplateau der Reflektivitätskurve einhergeht. Wie in Ausschnitt von Abbildung 6.3.14 zu sehen ist, stimmen Anpassung und Messdaten im Bereich dieser Wellenleiter-Resonanz gut überein. Dieser Effekt ist ausschließlich bei Sr-reichen Proben einer nominellen Dicke von 60 nm zu finden. Zwar wurde in der vorliegenden Anpassung eine SBT-Schicht erhöhter Dichte angenommen, doch ist die Präsenz eines röntgenoptisch ähnlichen Materials nicht auszuschließen. So könnte die Dichteerhöhung beispielsweise auch durch Oberflächenausscheidungen von Bi hervorgerufen werden, da voll oxidiertes Bi als Bi_2O_3 im Vergleich zu den für SBT gemessenen Werten eine um mehr als 10% erhöhte Elektronendichte aufweist ($\delta_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 1.596 \cdot 10^{-5}$, $\delta_{\text{SBT}} \approx 1.4 \cdot 10^{-5}$). Bislang wurden oxidische Bismutausscheidungen allerdings nur für einen Bi-Überschuss von mehr als 30% nachgewiesen [Li 2000]. Weitere in der Literatur diskutierte Bi-Phasen sind Bi_2Pt [Atsuki 1995] und $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) [Seong 1998][Li 2000], von denen nur BTO von Seong als mögliche Ausscheidung für geringen Bi-Überschuss unterhalb von 30 % diskutiert wird [Seong 1995]. Hier kann BTO wegen der im Vergleich zu SBT geringeren Elektronendichte von $\delta_{\text{BTO}} \approx 1.0 - 1.3 \cdot 10^{-5}$ [Web 1] ausgeschlossen werden. Aufgrund der Schwäche des Effekts ist eine eindeutige Charakterisierung an dieser Stelle nicht möglich. Zur Aufklärung muss in einer weiterführenden Studie die Benutzung komplementärer, oberflächensensitiver Methoden erwogen werden, z.B. sekundäre Ionen-Massenspektroskopie (SIMS).

Die Schichtdicken der nominell 180 nm dicken SBT-Filme sowie die der Sr-armen dünnen Schicht stimmen bis auf maximal 6 % Abweichung mit den nominellen Werten überein. Lediglich die Sr-reiche, dünne SBT Schicht weist –unter Einbeziehung der dichteren Oberflächenschicht– eine deutliche Abweichung von mehr als 10 % von ihrem Sollwert auf. Charakterisiert man diese den Röntgenwellenleitereffekt verursachende Schicht hingegen als Bi-haltiges Oberflächenoxid, liegt auch die Dicke dieses SBT Films im Rahmen einer Herstellungstoleranz von 5 %. Das erhärtet die oben gemachte Annahme über die Oberflächenausscheidungen von Bi_2O_3 . Alle angegebenen Schichtdicken stimmen dann bis auf 2% Abweichung mit ellipsometrischen Vorcharakterisierungen der Proben

überein (Tabelle 3)⁴⁴ Es fällt auf, dass die dünnen Filme ihren Sollwert jeweils übertreffen, wohingegen die dicken Filme darunter bleiben, was auf eine leichte Abweichung der Schichtdickenkalibrierung im Spin-Coat Depositionsverfahren hinweist. Die Dicke der darunter liegenden Pt-TiO_{2-x}-Misch-Schicht ändert sich in Abhängigkeit der SBT Schichtdicke. Größere SBT-Schichtdicken korrelieren dabei mit größeren Pt-Schichtdicken, was sich durch eine stärkere Expansion der Pt-Schicht aufgrund der zeitlich längeren thermischen Belastung während des Depositionsprozesses der dickeren SBT-Schichten erklären lässt. Es ist im Rahmen des Fehlers dieser Methode und unter Berücksichtigung der Variation der Schichtdicken dabei kein Einfluss der Stöchiometrie zu erkennen. Bemerkenswert ist die Konstanz der Dichte dieser Schicht, unabhängig von der beobachteten Expansion. Das deutet auf einen erhöhten Pt- bzw. erniedrigten TiO_{2-x}-Volumenanteil bei der Präsenz dicker SBT-Filme hin. Ein möglicher Mechanismus dafür in SBT Filmen mit Bi-Überschuss wurde bereits 2000 von *Li et al.* vorgeschlagen, der die Diffusion von TiO_{2-x} aus der Pt-Elektrode zur SBT-Grenzfläche beschreibt, was zur Bildung von BTO an den Grenzflächen führen kann [Li 2000].

Tabelle 3: Die aus den Anpassungen an die Röntgendaten gewonnenen SBT Gesamtschichtdicken d_R^{SBT} sind den ellipsometrischen Messungen d_E^{SBT} der Firma Infineon gegenübergestellt. Die Dichte der SBT-Filme wurde aus dem Realteil des Brechungsindex δ durch Vergleich mit den Werten nomineller Stöchiometrie bestimmt (vgl. Anhang A). Als Oberflächenrauigkeit σ^{SBT} ist mit Ausnahme des 60 nm S_{0,9}B_{2,18}T Films die Rauigkeit der jeweils obersten Schicht der Anpassung gewählt (siehe Text).

	d_E^{SBT} [nm] (Ellipsometrie)	d_R^{SBT} [nm] (Röntgenreflektivität)	ρ^{SBT} [g cm ⁻³]	σ^{SBT} [nm]
60 nm S _{0,9} B _{2,18} T	60.6	61.9	7.653	6.9
60 nm S _{1,0} B _{2,18} T	62.4	62.9	7.824	5.3
180 nm S _{0,9} B _{2,18} T	167.7	168.3	7.852	7.9
180 nm S _{1,0} B _{2,18} T	172.1	172.4	7.953	4.8

Auch den Übergangsbereich zwischen SBT-Film und Pt-Misch-Schicht -in der Anpassung als separate, homogene Zwischenschicht angenähert- findet man für dicke SBT Filme jeweils stärker ausgedehnt⁴⁵. Die im Vergleich zu den gemessenen Werten für SBT um etwa 20% erhöhte Dichte legt weitere Ausscheidungen in diesem Bereich nahe, wobei als Materialien mit entsprechender Elektronendichte Bi-Phasen und Pt in Frage kommen. Die Plausibilität für die Bildung von BTO wurde oben schon angesprochen. Da allerdings auch die Elektronendichte der oxidischen Bi-Phasen Bi₂O₃ und BTO um jeweils mehr als 6% übertroffen werden, liegt es nahe, zusätzlich die Diffusion von Pt in diesen Bereich anzunehmen. Aus der Zunahme der Elektronendichte lässt sich zudem

⁴⁴ Die Vorcharakterisierung wurde von der Firma Infineon Technologies durchgeführt. Für die Sr-reichen Filme sowie die nominell 180 nm Sr-arme Schicht liegt die Abweichung sogar unter einem Prozent.

⁴⁵ Um Interdiffusionseffekte berücksichtigen zu können, wurden für die Anpassung dieser Zwischenschicht - analog zu Teilen der Elektrodenanpassung- δ und β entkoppelt. Direktes Maß für die Elektronendichte ist somit δ .

folgern, dass die Pt-Diffusion für große Schichtdicken und somit bei längerer thermischer Behandlung zunimmt. Im Falle Sr-reicher Filme ist der 2-3 nm dicke Übergangsbereich vermutlich stark inhomogen, da die Dicken im homogen genäherten Schichtmodell im Bereich der r.m.s.-Rauigkeiten liegen. Die Sr-armen Filme weisen sowohl stärker ausgedehnte Übergangsbereiche von 4 - 5 nm als auch besser definierte Grenzflächen zum darüber liegenden SBT auf. Auch die Dichte ist im Vergleich zu den Sr-reichen Filme leicht reduziert. Das korreliert mit der erhöhten Pt-Dichte für Sr-arme Filme und weist auf eine generell reduzierte Pt-Interdiffusion in das SBT-Gitter im Falle Sr-arter Filme hin. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit unabhängigen Röntgenbeugungs- und Mikroskopieuntersuchungen an Bi-reichen SBT Filmen, in denen der Diffusionsanteil von Pt mit zunehmender Bi-Anreicherung bei konstantem stöchiometrischen Sr-Gehalt ansteigt [Li 2000]. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass im vorliegenden Fall der Sr-armen Filme Bi in die Sr-Gitterplätze des Perowskit-Untergitters eingelagert wird (siehe Kapitel 4) und somit nicht mehr als Überschuss-Bi in Bi_2O_2 -Schichten zur Verfügung steht. Demnach entspricht bei der Diskussion von Diffusionseffekten Sr-ärmeres SBT bei gleichem Bi-Überschuss Bi-verarmtem SBT bei konstantem stöchiometrischen Sr-Gehalt, was den Vergleich mit den Ergebnissen von Li [Li 2000] legitimiert.

Alle SBT-Filme weisen eine um 10 – 15 % geringere Dichte auf als nominell unter Berücksichtigung der nicht-stöchiometrischen Verteilung zu erwarten ist. Dieser Effekt ist auf das Depositionsverfahren, sowie die starke Asymmetrie der Einheitszelle in Verbindung mit relativ großen Defektstrukturen entlang Korngrenzen des polykristallinen Materials zurückzuführen [Pignolet 2000]. Wie aufgrund der kleineren Einheitszelle zu erwarten, ist die Packungsdichte der Sr-reichen Filme gegenüber den Sr-armen Filmen erhöht. Der Dichteunterschied zwischen dünnen Filmen ist dabei mit 2.2 % nahezu doppelt so groß wie der zwischen dicken Filmen (1.3 %). Vergleicht man die Dichten einer Serie konstanter Stöchiometrie, findet man die Packungsdichte jeweils in den nominell 180 nm dicken Filmen maximiert. Das weist auf einen thermodynamischen Effekt aufgrund längerer thermischer Behandlung während des Depositionsprozesses hin. Herausragende Bedeutung kommt hier der Kinetik und der Homogenität der Nukleation sowie des Kornwachstums zu. Das Verhältnis der Packungsdichten zwischen 180 nm und 60 nm dicken Filmen von $(\delta_{180\text{nm}} / \delta_{60\text{nm}})^{S0.9B2.18T} = 1.026 \pm 0.010$ für Sr-arme bzw. $(\delta_{180\text{nm}} / \delta_{60\text{nm}})^{S1.0B2.18T} = 1.016 \pm 0.010$ für Sr-reiche Filme stimmt im Rahmen des angegebenen experimentellen Fehlers überein.

Die angepassten r.m.s.-Rauigkeiten der SBT-Oberflächen liegen im Bereich zwischen 5 und 8 nm und sind für die starke Abnahme der Reflektivität im Einfallswinkelbereich von α_c^{SBT} verantwortlich. Die schichtdickenabhängige Stärke der Unterdrückung spiegelt das unterschiedliche Einsetzen von Effekten der vergrabenen Grenzfläche wider, wenn die Eindringtiefe der einfallenden Welle die Dicke der SBT-Schicht übersteigt. Für dünne Schichten ist das bereits bei kleineren Einfallswinkeln der Fall, weshalb das lokale Minimum der Reflektivitätskurven im Vergleich zu dicken SBT-Filmen zusätzlich zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben ist. Dort sind die Anteile der Reflektivität in spekulärer Richtung vergleichsweise größer. Die minimale Eindringtiefe für Röntgenstrahlen liegt im Bereich weniger Nanometer und ist somit kleiner als die Dicke der untersuchten SBT-Filme, weshalb der Effekt erst bei Einfallswinkeln oberhalb α_c^{SBT} zu beobachten ist.

Die Sr-reichen Filme weisen eine statistisch glattere Oberfläche auf, was im Widerspruch zu den Ergebnissen von [Li 2000], aber in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [Chen 1995] und [Atsuki 1997] ist, nach denen Überschuss-Bi das Kornwachstum und somit eine homogene Kornverteilung auf der Oberfläche unterstützt. Ein katalytischer Einfluss des Überschuss-Bi würde zudem das Ausbilden kleinerer Körner und somit einen verstärkten Diffusionsprozess (entlang der Korngrenzen) erklären⁴⁶, wie er anhand der SBT/Pt-Grenzfläche für Sr-reiche Filme beobachtet wurde (s.o.). Die Ergebnisse sind somit konsistent mit dem von Chen und Atsuki vorgeschlagenem Szenario. Berücksichtigt man zusätzlich noch, dass im vorliegenden Fall Überschuss-Bi bei Sr-Abreicherung in die Sr-Plätze des Perowskit-Untergitters eingelagert wird, so muss man aus der beobachteten Abhängigkeit der Diffusions- und Rauigkeitseffekte von der Sr-Abreicherung über Chen und Atsuki hinausgehend schließen, dass das katalytisch wirksame Überschuss-Bi ausschließlich aus den Bi₂O₂-Schichten stammen kann⁴⁷. Das legt nahe, die Ursache für den katalytischen Effekt in Zusammenhang mit einer strukturellen Eigenschaft der Bi-Umgebung innerhalb der Bi₂O₂-Schicht zu suchen. Ebenso werden die Resultate durch Messungen von Zybill *et al.* an domäneninduzierten Korrugationseffekten auf einkristallinen Körnern unterstützt, bei denen Proben höherer Defektdichten stärkere Korrugationen aufweisen [Zybill 2001]. Im vorliegenden Fall sind geringere Defektdichten bei Proben mit stöchiometrischem Sr-Anteil und somit kleineren Gitterfehlstellen zu erwarten, in Übereinstimmung mit der Analyse der Oberflächenrauigkeiten.

Es ist anzumerken, dass die Rauigkeitswerte bei Proben des mit 180 nm SB_{2,18}T beschichteten Wafers im Rahmen von 10% mit der Position auf dem Wafer der Substratelektrode variieren. Unter Berücksichtigung der Sensitivität der Grenzflächen gegenüber stöchiometrischen und elektronischen Inhomogenitäten kann der Ursprung dieser Rauigkeitsfluktuationen sowohl in lateralen Dichteinhomogenitäten des SBT-Films als auch in unterschiedlichen Präparationsbedingungen der Probenstücke zu suchen sein. Die Tatsache, dass dieser Effekt bei Filmen mit im jungfräulichen Zustand vergleichsweise glatten Grenzflächen auftritt, wird weiter unten in Verbindung mit feldabhängigen Messungen diskutiert werden (Kap. 6.3.4). Eine systematische Analyse (z. B. in Abhängigkeit vom ursprünglichen Ort des Probenstücks auf dem Wafer) wurde im Rahmen der hier untersuchten Fragestellungen nicht vorgenommen.

Aus streutheoretischer Sicht stellt das SBT-Schichtsystem aufgrund der Abfolge der Brechungsindizes sowie hoher Oberflächenrauigkeiten in Verbindung mit großen Schichtdicken (im Vergleich zur Eindringtiefe unterhalb von α_c) und guter Qualität der darunter liegenden Grenzflächen eine Besonderheit dar. Einige der daraus resultierenden röntgenoptischen Aspekte, wie die Separation der Schichtparameter in einzelne Bereiche des Impulsraums, wurden bereits oben diskutiert. Ein weiterer Punkt von allgemeinem Interesse soll anhand der diffusen Streuintensitäten verdeutlicht werden. Wie in Kapitel 2 bereits dargestellt, wird der funktionale Verlauf der diffusen Streuung im Bereich der

⁴⁶ Kleinere Körner führen zu erhöhter Diffusion entlang Korngrenzen [Porter 1992].

⁴⁷ Bei einer Abreicherung von Sr nimmt der Anteil von Überschuss-Bi auf Sr-Gitterplätzen im perowskitischen Untergitter zu, was mit einer Zunahme der Rauigkeit und einer Abnahme der Pt-Diffusion verknüpft ist. Beides lässt sich durch das Ausbilden größerer Kornstrukturen bzw. deren stärker inhomogene Verteilung erklären, verursacht durch die Absenz eines geeigneten heterogenen Nukleationskeimes.

kritischen Winkel im wesentlichen durch die Transmissionsfunktionen $T^j(k_{i,f})$ der beteiligten Schichten bestimmt. Für hohe Filmdichten der obersten Schicht ist die Eindringtiefe der Röntgenwelle für $\alpha_i < \alpha_c$ dispersionsbegrenzt und die (brechungskorrigierten) Transmissionsfunktionen der darunter liegenden Schichten bleiben im wesentlichen Null⁴⁸, was zur Ausbildung nur eines Yoneda-Maximums führt, wenn Einfallswinkel gleich dem kritischen Winkel α_c der oberen Schicht sind. Dieser Effekt ist bei den Rocking-Kurven des unbeschichteten Elektrodenschichtsystems zu beobachten (vgl. Abbildungen 6.3.3 und 6.3.7). Im Falle niedriger Filmdichten, wie z. B. bei den untersuchten SBT Schichtsystemen, ist die Eindringtiefe noch unterhalb des kritischen Winkels der vergrabenen Schicht groß und es kann aufgrund der nicht-verschwindenden Beiträge $T^j(k_{i,f})$ der darunter liegenden Grenzflächen zur Ausbildung mehrerer Yoneda-Maxima kommen. Die Rauigkeiten der einzelnen Grenzflächen führen dabei nach Gleichung (2.28) zu einer gewichteten Dämpfung der einzelnen Streubeiträge, und es ist klar, dass ungemischte Terme von sehr rauhen Grenzflächen als Null angenommen werden können. Das aus den Anpassungen der Reflektivitätsdaten gewonnene Rauigkeitsverhältnis zwischen Oberfläche und vergrabener Grenzfläche von 3:1 legt zusätzlich nahe, Mischterme mit Oberflächenbeiträgen ebenfalls zu vernachlässigen. Der röntgenoptische Haupteinfluss auf den Verlauf der diffusen Streuung ist demnach auf die vergrabene Pt-Elektrodengrenzfläche zurückzuführen. Tatsächlich zeigt die nach den Gleichungen (2.13) und (2.15) berechnete Transmissionsfunktion $T^{Pt}(k_i)$ ein Minimum im Bereich $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$ (Abbildung 6.3.17), ähnlich zu dem Verhalten der gemessenen Rocking-Kurven. Ebenso stellt man fest, dass die Lage des lokalen Minimums nicht exakt mit α_c^{SBT} übereinstimmt, sondern zu größeren Einfallswinkeln hin verschoben ist.

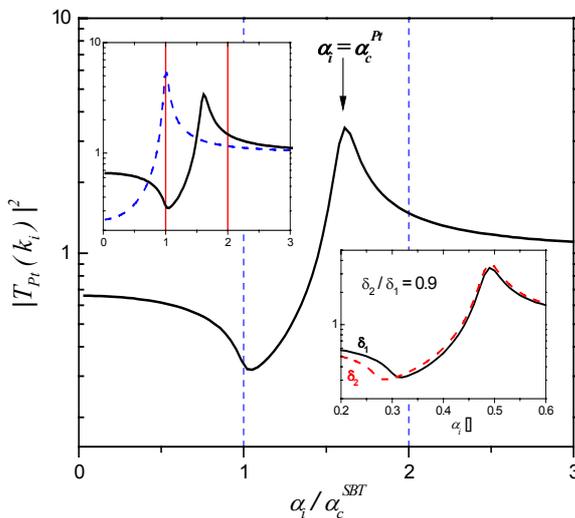


Abb.6.3.17: Gezeigt ist das Betragsquadrat der brechungskorrigierten Transmissionsfunktion der vergrabenen Pt-Grenzschicht. Zusätzlich zum lokalen Maximum bei $\alpha_i = \alpha_c^{Pt}$ zeigt sie ein lokales Minimum für $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$, im Gegensatz zur Transmissionsfunktion der SBT-Schicht, die für $\alpha_i = \alpha_c^{SBT}$ erwartungsgemäß ein Maximum aufweist (gestrichelte Linie im linken Ausschnitt). Die Position des Minimums skaliert mit dem kritischen Winkel der SBT-Schicht (rechter Ausschnitt).

Berücksichtigt man die geometriebedingte Ausleuchtungskorrektur sowie die Transmissionsfunktion $T^{Pt}(k_j)$ der ausfallenden Welle, spiegelt der resultierende Kurvenverlauf in Abbildung 6.3.18 schließlich die zu erwartende diffuse Streuverteilung I_{diff} wider. In Anlehnung an Gleichung (2.26) gilt somit

$$I_{diff}(\mathbf{Q}) \propto |T^{Pt}(\alpha_i)|^2 S(\mathbf{Q}) |T^{Pt}(\alpha_j)|^2, \quad (6.1)$$

⁴⁸ Denn es ist $\alpha_c^{j=1} > \alpha_c^{j=2}$.

mit den (brechungskorrigierten) Transmissionsfunktionen der Pt-Grenzfläche nach Gleichung (2.15). Nicht berücksichtigt wurden dabei die exakte Form der Streufunktion $S(Q)$ sowie die Tatsache, dass für Einfallswinkel unterhalb α_c^{SBT} die Transmissionsfunktionen $T^{Pt}(\alpha_{i,j})$ klein werden und rauhigkeitsbedingte, Debye-Waller-artige Vorfaktoren der SBT-Terme dann nahezu Eins sind (wg. $\text{Re}((Q_z^{SBT}) = 0)$). Das kann zu Modifikationen der Streuintensität im Bereich $\alpha_i < \alpha_c^{SBT}$ bzw. $\alpha_f < \alpha_c^{SBT}$ führen, die ihren Ursprung in der Beschaffenheit der SBT-Oberfläche haben. Während das lokale Maximum der diffusen Streuung nahe α_c^{SBT} keine Entsprechung in den röntgenoptischen Charakteristika besitzt, d. h. kein Yoneda-Maximum ist, sind Form und Intensität in diesem Bereich der diffusen Streuung dennoch sensitiv auf laterale Veränderungen der SBT Oberflächenmorphologie. Änderungen zwischen den Yoneda-Maxima der Rocking-Kurven schließlich beschreiben morphologische Effekte innerhalb der SBT/Pt-Grenzfläche, wobei die Lage des Streuniveaus unter Vernachlässigung der gemischten Terme in Gleichung (2.28) überwiegend auf den Einfluss der Grenzflächenrauhigkeit σ^{Pt} zurückzuführen ist und mit einer Debye-Waller-artigen Dämpfung zu höheren vertikalen Impulsüberträgen abfällt. Alle wesentlichen Aspekte der beobachteten Rocking-Kurven werden durch den Kurvenverlauf in Abbildung 6.3.18 erstaunlich gut beschrieben: Die Lage der lokalen Maxima ist im Vergleich zu α_c^{SBT} um mehr als 10% zu kleineren Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkeln hin verschoben, was einen Absorptionseffekt in einem Modell ohne rauhigkeitsmodifizierte Transmissionsfunktion ausschließt. Die Lagen der lokalen Minima sind gegenüber α_c^{SBT} zu größeren Winkeln verschoben und korrespondieren nahezu exakt mit den Lagen der Minima der Reflektivitätskurven. Letzteres spiegelt wider, dass die Eindringtiefe groß genug ist, um auch Streubeiträge von der vergrabenen Grenzfläche liefern zu können (s.o.). Auch das totale Streuniveau skaliert in Abhängigkeit des Impulsübertrages mit der Rauigkeit der vergrabenen Grenzfläche. Die diffuse Streuintensität des Sr-armen Filmes der nominellen Dicke 180 nm fällt bei $\sigma^{Pt} = 2.17$ nm schneller zu großen Impulsüberträgen ab als im Fall des stöchiometrischen Sr-Gehaltes mit $\sigma^{Pt} = 2.14$ nm (Abbildung 6.3.16).

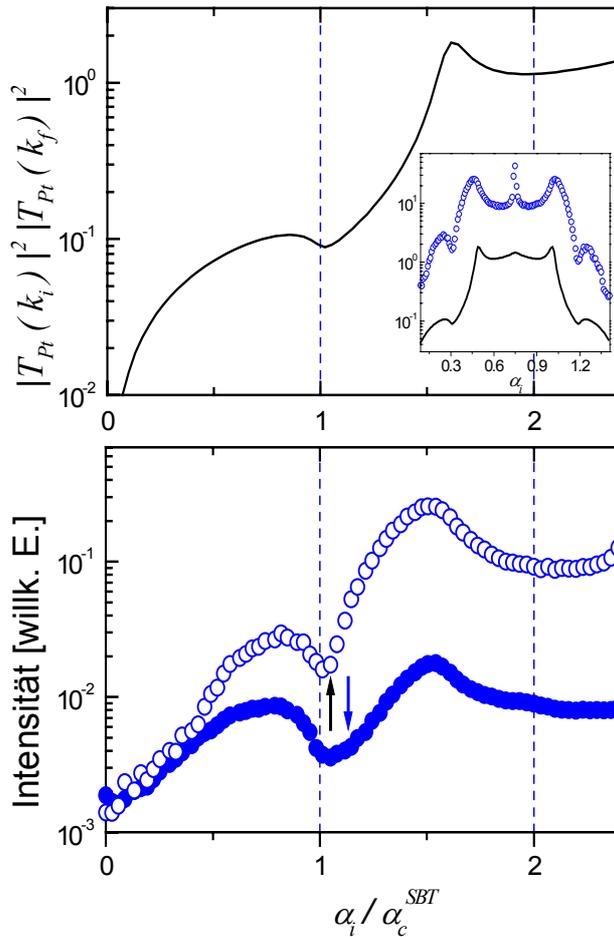


Abb.6.3.18: *oben:* Gezeigt ist das qualitative Verhalten der diffusen Streuung der vergrabenen Pt-Grenzfläche eines SBT-Pt Doppelschichtsystems. Die wesentlichen Merkmale der gemessenen Rocking-Kurven werden korrekt wiedergegeben. Im Ausschnitt ist die Simulation der Messung an einer 60 nm $SB_{2,18}T$ -Probe gegenübergestellt (Diskussion siehe Text). *unten:* Die Ausschnitte stammen von Rockingkurven an 60 nm $SB_{2,18}T$ (offene Kreise) und 180 nm $SB_{2,18}T$ (volle Kreise). Die Pfeile kennzeichnen die Lagen der Einfallswinkel, an denen die entsprechende Reflektivitätskurve im Bereich $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ ein lokales Minimum aufweisen (Diskussion siehe Text). Alle gezeigten Kurven wurden bei einem vertikalen Impulsübertrag von $Q_z = 0.126 \text{ \AA}^{-1}$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 1.3051 \text{ \AA}$ gemessen bzw. simuliert.

Trotz eines bis zu 180 nm dicken Filmes ist der Ursprung der diffusen Streuung für Einfalls- und Ausfallswinkel oberhalb α_c^{SBT} somit in den Eigenschaften der (relativ glatten) vergrabenen Grenzfläche zu suchen, und obwohl das Yoneda-Maximum der freien SBT-Oberfläche unterdrückt ist, schlagen sich Änderungen der SBT-Oberflächenmorphologie in den Bereichen um α_c^{SBT} nieder. Letzteres ermöglicht es, bereits aus Änderungen des Streuniveaus in diesem Bereich auf Veränderungen der SBT-Oberfläche zu schließen. Notwendig ist dieser Rückgriff auf qualitative Argumente vor allem bei den folgenden Messungen diffuser Streuung an primär nominell 180 nm dicken SBT Filmen. Dort führt die Analyse der Offset-Kurven im Rahmen eines Modells selbstaffiner Oberflächen (durch Bestimmung des Abfalls der diffusen Streuung mit Q_z unter spekulärer Bedingung; vgl. Kapitel 2) auf Rauigkeitsparameter von $H > 1$, was eine Interpretation im Rahmen des Standard-Modells für selbst-affine Oberflächen (vgl. Kap. 2) ausschließt⁴⁹.

Für 60 nm dünne SBT Filme erhält man hingegen $H = 0.62 \pm 0.15$ (Abb. 6.3.15), im Vergleich zu $H = 0.95 \pm 0.1$ des unbeschichteten Elektrodensubstrates. Obwohl sich in den Rauigkeiten der

⁴⁹ Statische Rauigkeitsexponenten größer als Eins wurden z. B. auch im Rahmen der Oberflächendiffusion von Adatomen auf einer Kristalloberfläche als sogenanntes „Super-roughening“-Phänomen diskutiert [Sarma 1994]. Es muss darüber hinaus darauf hingewiesen werden, dass eine vollständige Quantifizierung der

vergrabenen SBT/Pt-Grenzfläche kein entsprechender Trend widerspiegelt, scheint es hinsichtlich der Art der Fluktuationen innerhalb der Grenzfläche (charakterisiert durch H) eine Abhängigkeit von der Schichtdicke zu geben. Ursache hierfür ist wahrscheinlich erneut die unterschiedliche Dauer der thermischen Behandlung des Gesamtsystems während der Schichtabscheidung. Die damit verbundenen Interdiffusionsprozesse (s.o.) sind auf atomarer Skala und können somit die Korrelation von Fluktuationen innerhalb der Grenzfläche drastisch verändern. Ein weiterer möglicher Ansatzpunkt zum Verständnis dieses Phänomens ist die Analyse des Wachstumsprozesses der aufgetragenen SBT Schicht. So konnten Brown et al. für $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, eine Aurivillius-Struktur mit $n = 3$, Stranski-Krastanov-Wachstum (SKW) nachweisen [Brown 1999]. In der allgemeinsten Lesart beschreibt SKW den Übergang von einer glatten Oberfläche einer wenige Atomlagen dünnen Schicht zu einer dickeren Schicht mit charakteristischen, 3-dimensionalen Oberflächenkorrugationen, die den Abbau von inhärenten Verspannungen unterstützen [Zheng 1992] [Dediu 1996] [Snyder 1991]. Im Fall von $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ konnte der Übergang für gut definierte MBE-Wachstumsbedingungen mit Hilfe von AFM-Messungen der Oberfläche bei einer kritischen Dicke zwischen 20 und 50 nm beobachtet werden, was im Schichtdickenbereich der hier untersuchten dünnen SBT-Filme liegt. Es ist auch fraglich, ob sich die Wachstumsprozesse verschiedener Aurivillius-Phasen (trotz ihrer strukturellen Verwandtschaft) konzeptionell übertragen lassen, zumal es sich im vorliegenden Fall um Phasen mit geradem und ungeradem Aurivillius-Parameter handelt (vgl. Kap. 4). Dennoch legen diese Ergebnisse die Schlussfolgerung nahe, dass ein vollständiges Verständnis der Grenzflächenphänomene gerade dünner SBT-Filme eng verbunden ist mit einer detaillierten Analyse des Wachstumsprozesses.

Korrelationsfunktion aufgrund der zu geringen Impulsüberträge nicht sinnvoll durch Streuung ausschließlich innerhalb der Einfallsebene durchgeführt werden kann [Salditt 1995].

6.3.3 In-situ Charakterisierung der SBT-Filme unter dem Einfluss externer Felder

6.3.3.1 Externe elektrische Felder

In Anbetracht des erheblichen zeitlichen Justieraufwandes des Aufbaus zur experimentellen Bereitstellung externer elektrischer Felder (vgl. Kap. 6.2) sowie des kontingentierten Zugangs zu Synchrotron-Messplätzen wurden die Messungen im wesentlichen auf eine Probenserie eingeschränkt. Auswahlkriterium war dabei maximale Sensitivität des gemessenen Reflektivitätssignals, was insbesondere für glatte Grenzflächen zu erwarten ist⁵⁰. Diese Bedingung wird bei einer typischen Oberflächenrauigkeit σ_{SBT} von ca. 5.0 nm im jungfräulichen Zustand optimal von 180 nm dicken $S_{1.0}B_{2.18}T$ Filmen erfüllt. Im Experiment wurden die Felder zwischen $0.3 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ und $-0.9 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ variiert, bei einer Koerzitivfeldstärke von etwa $0.5 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ (vgl. Kap.4). Die untere Pt-Elektrode war dabei über das Gehäuse der Probenkammer mit der Masse der Hochspannungsquelle verbunden (Kap. 6.3.2). Das Vorzeichen der Feldstärke ist aus pragmatischen Gründen so gewählt, dass es mit dem Vorzeichen des Potentials des Messingstempels übereinstimmt, d.h. angelegte positive Spannungen entsprechen positiven Feldstärken.

Spekuläre Reflektivität

Bereits beim Anlegen *kleiner externer elektrischer Felder* im Bereich von $0.1 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$, d.h. *unterhalb der Koerzitivfeldstärke*, sind deutliche Änderungen im Reflektivitätssignal zu erkennen. Vor allem im differenzierten Signal ist klar zu sehen, dass sowohl Lage als auch Kontrast der Schichtdickenzosillationen im Einfallswinkelbereich $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ beeinflusst werden (Abbildung 6.3.19).

Das bedeutet, dass die Anwesenheit eines senkrecht zur Filmoberfläche angelegten elektrischen Feldes E die Expansion der Gesamtschicht sowie eine veränderte Oberflächenrauigkeit zur Folge hat. Die relative Schichtdickenzunahme $S = \Delta d / d_0$ (d_0 : Schichtdicke im jungfräulichen Zustand) lässt sich dabei für anwachsende Feldstärken in drei Regimes aufteilen (Abbildung 6.3.20). Innerhalb der ersten $2.5 \cdot 10^5 \text{ V m}^{-1}$ ist im Rahmen des angegebenen Fehlers keine Schichtdickenänderung festzustellen. Erst nach einer weiteren Vergrößerung der Feldstärke folgt ein starker Anstieg von nahezu 6 % bei $0.1 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ und eine anschließende schwache Zunahme um zusätzlich 2% nach Umkehren der Feldrichtung bis auf $-0.12 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$. Die korrespondierenden Steigungen im S - E -Diagramm betragen $dS/dE = (6 \pm 1.5) \cdot 10^4 \text{ pm V}^{-1}$ für den ersten Anstieg bzw. $dS/dE = -(1 \pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ pm V}^{-1}$ im weiteren Kurvenverlauf. Im Idealfall perfekter Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen diese Steigungen dS/dE den dynamischen piezoelektrischen Koeffizienten entlang der Richtung des angelegten Feldes [Kholkin 1997] [Li 1998]. Eine erneute Abnahme der Schichtdicke ist innerhalb des untersuchten Feldstärkebereichs nicht zu beobachten.

⁵⁰ Der Kontrast von Intensitätsmodulationen im Reflektivitätssignal ist dann aufgrund der schwachen, rauigkeitsbedingten Dämpfung groß.

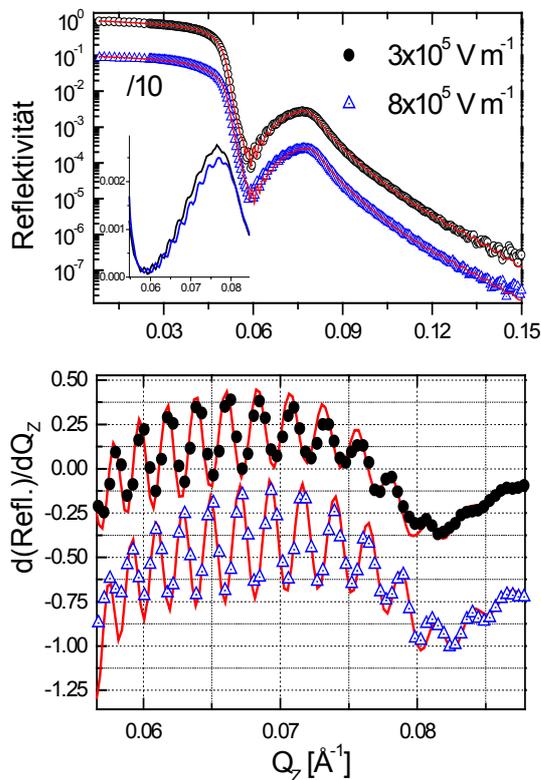


Abb. 6.3.19: Der Einfluss externer elektrischer Felder auf das Röntgenreflektivitätssignal weist sowohl auf Änderungen der SBT-Schichtdicke, als auch auf Modifikationen der Grenzflächenmorphologien hin. Deutlich treten diese Effekte für den Einfallswinkelbereich $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ auf (Ausschnitt oben), insbesondere im differenzierten Reflektivitätssignal (unten). Gezeigt sind Messungen an 180 nm $SB_{2,18}T$ bei einer Temperatur von 295 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen der jeweils besten Anpassung an die Datenpunkte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind im Ausschnitt oben nur experimentelle Daten dargestellt.

Auch das Anlegen von größeren Feldstärken bis in den Bereich der Koerzitivfeldstärke an jungfräulichen SBT-Proben derselben Serie ist zunächst mit einer starken Zunahme der Schichtdicke verbunden. Analog zu den Experimenten in schwachen Feldern dehnt sich die SBT-Schicht beim erstmaligen Anlegen von $-0.2 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ (der anfänglichen Schrittweite in diesem Experiment) um nahezu 9 % mit einer Steigung $dS/dE = -(4 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ pm V}^{-1}$ und behält diesen Wert bis zu einer Feldstärke von $-0.4 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$. Eine weitere Felderhöhung bis zum maximalen Wert von $-0.9 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ führt zum Rückgang der Schichtdicke auf etwa 105 % des jungfräulichen Zustandes. Bei erneuter Reduzierung der Feldstärke variieren die Schichtdicken nur noch innerhalb eines Intervalls von etwa 1%, was der typischen Größenordnung elektromechanischer Antworten im Rahmen des piezoelektrischen Effektes entspricht⁵¹ (vgl. Diskussion). Ebenso konsistent mit üblichem piezoelektrischem Verhalten [Kholkin 1997] ist das zu beobachtende lokale Minimum bei einer Feldstärke von etwa $-0.2 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$, d.h. die Steigung der Messkurve ändert hier ihr Vorzeichen und man erhält $dS/dE = (9 \pm 3) \cdot 10^2 \text{ pm V}^{-1}$ von absolut größeren Feldstärken kommend bzw. $dS/dE = (5 \pm 0.7) \cdot 10^2 \text{ pm V}^{-1}$ zu positiven Feldstärken gehend. Im Vergleich zum Anstieg von S beim erstmaligen Anlegen eines elektrischen Feldes sowie zu den Messungen an jungfräulichen Proben in schwachen Feldern hat die Stärke der elektromechanischen Antwort um nahezu zwei Größenordnungen abgenommen. Das deutet auf einen Relaxierungsprozess der Gesamtschicht hin.

⁵¹ Im vorliegenden Fall werden mechanische Antworten auf externe elektrische Felder untersucht, weshalb man korrekterweise vom *inversen* piezoelektrischen Effekt sprechen müsste. Zur Vereinfachung der Notation darauf im folgenden verzichtet.

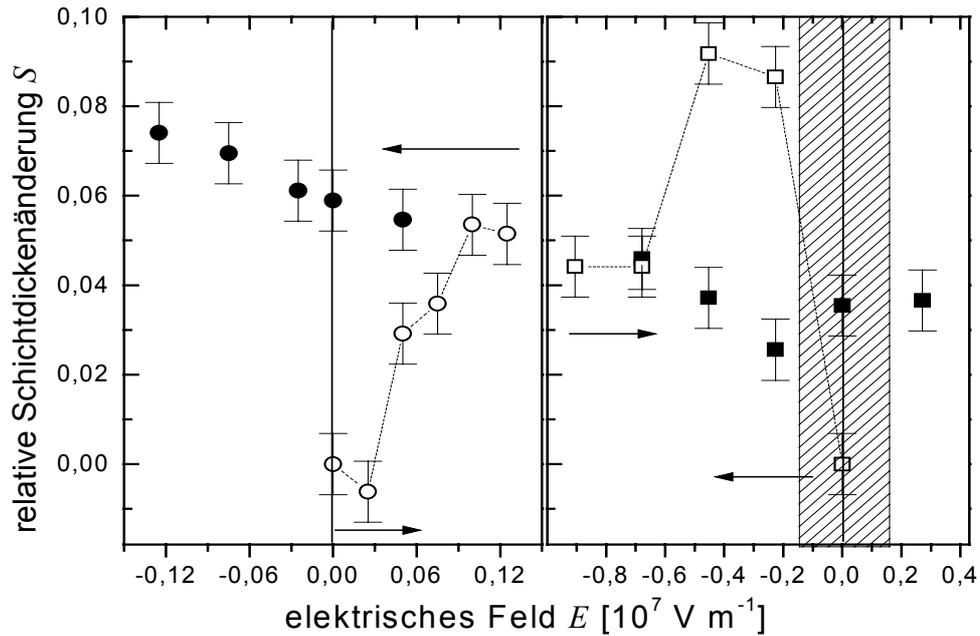


Abb. 6.3.20: Gezeigt sind Messungen jeweils erster elektrischer Zyklen an 180 nm dicken $SB_{2,18}T$ Filmen bei 295 K unter Anwendung ausschließlich schwacher elektrischer Felder (links) bzw. starker Felder bis in den Bereich der Koerzitivfeldstärke (rechts). Offene Datenpunkte bezeichnen die ersten Messungen von Null beginnend, volle Punkte entsprechen der Rückrichtung. Die gestrichelten Hilfslinien sollen die Überhöhung der elektromechanischen Antwort bei erstmaligem Anlegen eines elektrischen Feldes betonen (Diskussion siehe Text). Das schraffierte Gebiet kennzeichnet den Messbereich der links gezeigten Experimente.

Zusätzlich zur Ausdehnung der Gesamtschicht ändern sich in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld auch die Grenzflächenrauigkeiten des SBT-Films. Klar zu unterscheiden sind dabei die vergrabene Grenzfläche zur Pt-Elektrode und die freie SBT-Filmoberfläche, an der die beobachteten Rauigkeitseffekte bis zu 40 % betragen können (Abb. 6.3.21).

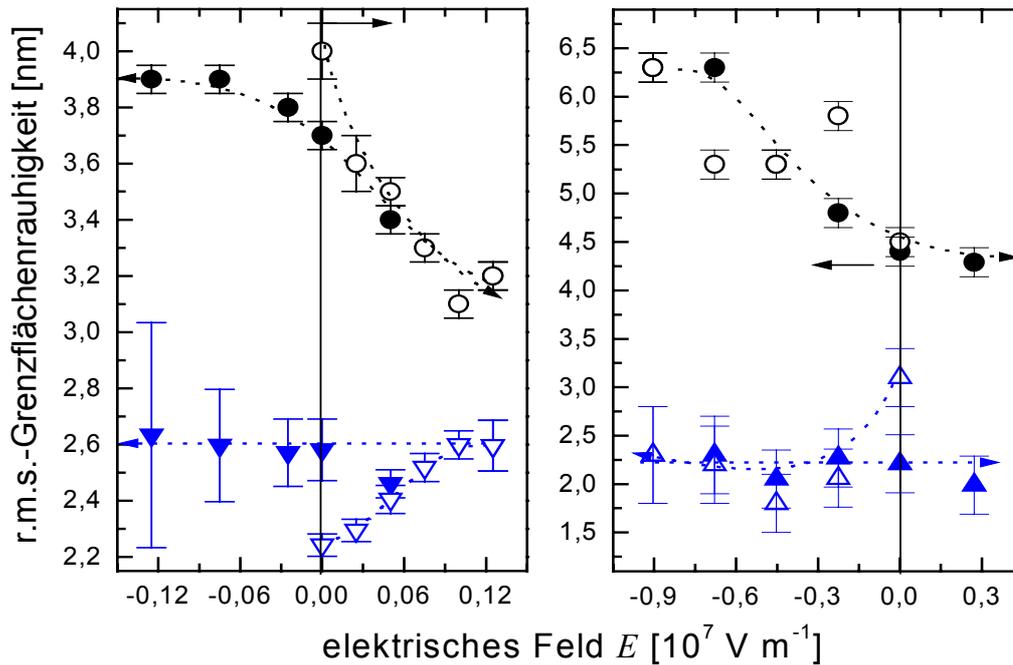


Abb. 6.3.21: Die feldstärkeabhängige Rauigkeitsänderung an der freien Oberfläche ist reversibel und kann bis zu 40 % betragen. Die vergrabene Grenzfläche hingegen wird "eingefroren". Gezeigt sind Messungen an jungfräulichen 180 nm $\text{SB}_{2,18}\text{T}$ -Filmen in ausschließlich schwachen Feldern (links), sowie in großen Feldern (rechts) bei jeweils 295 K. Offene Datenpunkte bezeichnen die ersten Messungen von Null beginnend, volle Punkte entsprechen der Rückrichtung. Die gestrichelte Hilfslinie soll monotone Bereiche des Kurvenverlaufs hervorheben.

Unter dem Einfluss ausschließlich *schwacher Felder* (unterhalb der Koerzitivfeldstärke) nimmt die Rauigkeit der freien SBT-Oberfläche mit wachsender Feldstärke um bis zu 20 % ab - ausgehend von $\sigma_0 = 4.0 \text{ nm}$ des jungfräulichen Zustands. Bei einer Umkehr hin zu kleineren (und negativen) Feldstärken wird auch der Rauigkeitseffekt invertiert und bei einer Feldstärke von $-0.12 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ ist die Oberflächenrauigkeit des Ausgangszustands nahezu vollständig wiederhergestellt. Innerhalb einer Feldstärkeänderung von maximal $0.25 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ lässt sich die Oberflächenrauigkeit demnach um bis zu 22 % monoton und reversibel durchstimmen. Völlig anders hingegen das Verhalten der vergrabenen Grenzfläche, an der sich bei erstmaligem Anlegen eines externen Feldes nach einer Zunahme der Ursprungsrauigkeit $\sigma_0 = 2.2 \text{ nm}$ um ca. 17 % auf eine Endrauigkeit von $\sigma = 2.6 \pm 0.1 \text{ nm}$ bei $-0.1 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ keine weitere feldabhängige Variation feststellen lässt. Die Rauigkeit der vergrabenen SBT Grenzfläche scheint "eingefroren" zu sein.

Analog ist hierzu das Verhalten in *größeren externen Feldern* bis in den Bereich der Koerzitivfeldstärke. Hier friert die Rauigkeit der vergrabenen Grenzfläche, ausgehend von einem Startwert $\sigma_0 = 3.1 \text{ nm}$ des jungfräulichen Zustands, bei einem ähnlichen Endwert von $\sigma = 2.2 \pm 0.1 \text{ nm}$ ein. Für die freie Oberfläche stellt sich die Situation komplexer dar. Ausgehend von einer Rauigkeit $\sigma_0 = 4.5 \text{ nm}$ der freien Oberfläche stellt sich bei erstmaligem Anlegen negativer Feldstärken ein monotoneres Verhalten erst ab einer Feldstärke von etwa $-0.5 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ ein, i.e. in dem Bereich, in dem

auch ein nicht-monotones Verhalten der Schichtdickenänderung S beobachtet werden konnte. Bei $-0.9 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ ist die Grenzflächenrauigkeit schließlich um nahezu 40 % im Vergleich zur Ursprungsrauigkeit des jungfräulichen Zustands gestiegen. Dieser Effekt ist bei einer Umkehr zu positiveren Feldstärken ab einer Feldstärke von $-0.7 \cdot 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ reversibel und die Oberflächenrauigkeit fällt über den gesamten untersuchten Bereich monoton auf den ursprünglichen Rauigkeitswert (und noch leicht darunter) ab.

Die Stärke der Rauigkeitsänderung hängt offensichtlich empfindlich von der Ausgangsrauigkeit der jungfräulichen Probe ab. Weitere untersuchte Proben mit Ausgangsrauigkeiten $\sigma_0 \geq 5.3 \text{ nm}$ zeigen im Rahmen der Fehlergenauigkeit keine signifikante feldstärkeabhängige Änderung der Rauigkeit weder der vergrabenen Grenzfläche noch der freien Oberfläche (Abb. 6.3.22). Darüber hinaus ist durch die starke Dämpfung der Schichtdickenoszillationen im Einfallswinkelbereich $\alpha_c^{\text{SBT}} < \alpha_i < \alpha_c^{\text{Pt}}$ der Fehler der relevanten Anpassungsparameter sowohl des SBT Films als auch der vergrabenen Grenzfläche beträchtlich vergrößert, so dass keine Schlüsse über Änderungen der Schichtdicke bzw. der Dichte möglich sind.

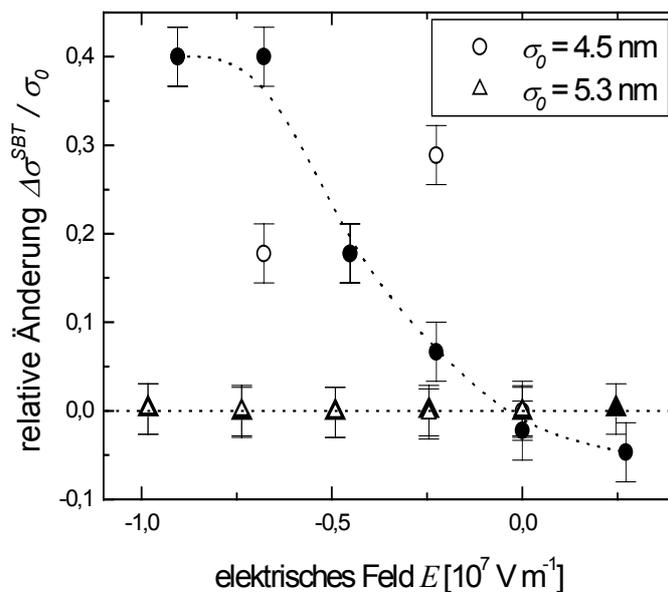


Abb. 6.3.22: Der feldabhängige Rauigkeitseffekt hängt empfindlich von der Ausgangsrauigkeit der jungfräulichen Filmoberfläche ab. Die dargestellten relativen Rauigkeitsänderungen wurden an $\text{SB}_{2,18}\text{T}$ -Filmen der Ausgangsrauigkeit $\sigma_0 = 4.5 \text{ nm}$ (Kreise) sowie $\sigma_0 = 5.3 \text{ nm}$ (Dreiecke) gemessen. Die Unterscheidung in volle und offene Symbole erfolgt wie zuvor in Abb. 6.3.21.

Diffuse Reflektivität

Auch in der diffusen Streuung lassen sich anhand der Rocking-Kurven deutliche Änderungen beobachten. Auffallend ist dabei vor allem der starke Intensitätszuwachs bei Einfallswinkel und Ausfallswinkeln unterhalb von α_c^{SBT} in Verbindung mit einer (einmaligen) Modifizierung des funktionalen Verlaufs der Streukurve (Abbildung 6.3.23). Wie zuvor schon erwähnt, wird die exakte Form der Intensitätsverteilung in diesen Bereichen des Impulsraums aufgrund des verschwindend geringen Beitrags der vergrabenen Grenzfläche im wesentlichen durch die Konturfunktion der freien SBT Oberfläche bestimmt (vgl. Kap. 6.3.3). Der beobachtete Effekt deutet somit direkt auf eine Änderung der Oberflächenmorphologie. Es sei darauf hingewiesen, dass Messungen zur diffusen

Streuung ausschließlich in Verbindung mit Reflektivitätskurven bei kleinen elektrischen Feldstärken bis zu $0.35 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$ (unterhalb der Koerzitivfeldstärke) durchgeführt wurden⁵².

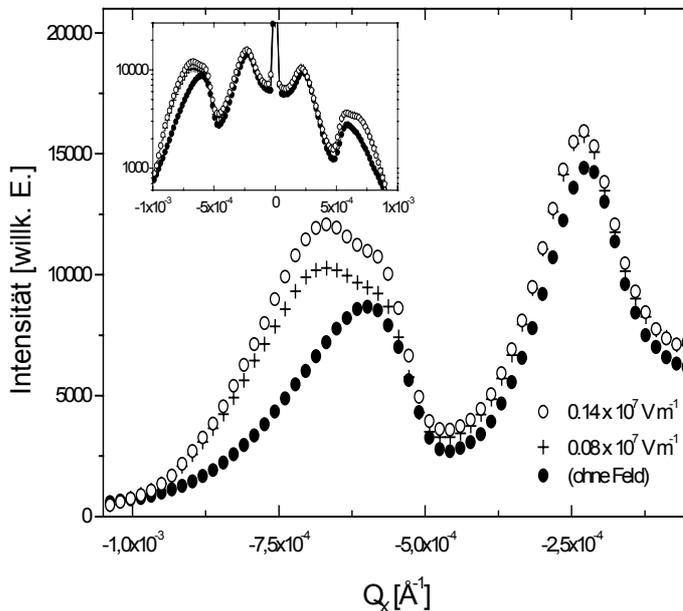


Abb. 6.3.23: Änderung der diffusen Streuung unter dem Einfluss von externen elektrischen Feldern. Gezeigt ist der Bereich kleiner Einfallswinkel von Rocking-Kurven einer nominell 180 nm dicken SB_{2.18}T-Schicht der Ausgangsrauigkeit $\sigma_0 = 4.5 \text{ nm}$ bei $Q_z = 0.101 \text{ \AA}^{-1}$. Im Nebenbild ist die gesamte Kurve (nicht ausleuchtungskorrigiert) zu sehen.

Um einen systematischen Überblick zu erhalten, werden zwei charakteristische Parameter untersucht: Die relative Intensität des Yoneda-Maximums bei $\alpha_i = \alpha_c^{Pt}$ zur Charakterisierung des diffusen Streuniveaus der vergrabenen SBT/Pt Grenzfläche, sowie die relative Intensität des lokalen („Pseudo-Yoneda“) Maximums bei $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$ als Indikator für Änderungen in der diffusen Streuung von der freien SBT-Oberfläche.

Es sei daran erinnert, dass Modifikationen der Grenzflächenkontur die gesamte diffuse Streuung beeinflussen, insbesondere auch ihren funktionalen Verlauf entlang Schnitten durch den Impulsraum. Zur Beobachtung dieser Veränderungen genügt es bereits, das diffuse Streuniveau lokal, d.h. an einem festen Ort im Impulsraum, als Funktion des Variationsparameters (Zeit, elektrisches Feld, Temperatur, ...) aufzuzeichnen. Dieses Vorgehen ist –unabhängig von der exakten Form der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion- mathematisch legitimiert durch die sogenannte Schlitzdetektornäherung, nach der im Fall kleiner Detektorschlitze senkrecht zur Probenoberfläche und integrierender Öffnung innerhalb der Probenebene das diffuse Streuniveau einer freien Grenzfläche proportional zu ihrer lateralen Korrelationslänge ist [Klemradt 1994]. Dieses Näherung wurde beispielsweise bei der Untersuchung von Vorläufereffekten martensitischer Phasenumwandlungen zur Charakterisierung von nukleationsbedingten Korrelationsänderungen innerhalb der Oberfläche eingesetzt [Aspelmeyer 1998] [Klemradt 2001]. Bei der folgenden Diskussion der diffusen Streuung wird daher lediglich die Annahme gemacht, dass der funktionale Verlauf im Vergleich zur Änderung des Gesamtstreuniveaus

⁵² Messungen mit großen Feldstärken wurden mit einer Photodiode detektiert, deren limitierte Intensitätsdynamik keine ausreichende Analyse der diffusen Streuung bei großen lateralen Impulsüberträgen ermöglichte.

primär nicht beeinträchtigt wird, was mit Ausnahme des erstmaligen Anlegens eines elektrischen Feldes gut erfüllt ist (siehe Abb. 6.3.23).

Gerade das Yoneda-Maximum einer Rocking-Kurve stellt aufgrund seiner röntgenoptisch exponierten Position einen experimentell gut zugänglichen Ort zur Bestimmung des lokalen Streuniveaus der diffusen Streuung dar. Für Einfallswinkel oberhalb α_c^{SBT} dominiert aufgrund der starken SBT-Oberflächenrauigkeit der Einfluss der vergrabenen SBT/Pt-Grenzfläche, weshalb die Intensität des Yoneda-Maximums bei $\alpha_i = \alpha_c^{Pt}$ im wesentlichen sensitiv auf die Struktur dieser Grenzfläche ist (vgl. Kap. 6.3.3). Aufgrund der Brechungskorrektur wird das Streusignal unterhalb α_c^{SBT} primär durch die freie SBT-Oberfläche bestimmt. Obwohl sich (bedingt durch die große Rauigkeit) kein Yoneda-Maximum ausbildet, kann jeder Punkt der Streukurve dieses Bereichs zur Charakterisierung des Streuniveaus der freien SBT-Oberfläche und somit als Indikator für morphologische Änderungen dieser Grenzfläche herangezogen werden, insbesondere also auch das lokale Maximum unterhalb α_c^{SBT} ⁵³.

Man erhält somit zwei Sätze von Datenpunkten, die in erster Näherung unabhängig voneinander Änderungen der diffusen Streuung von der freien SBT Oberfläche und von der vergrabenen SBT/Pt-Grenzfläche beschreiben. Diese Trennungsmöglichkeit ist auf das bereits im Rahmen der Reflektivitätskurven diskutierte Phänomen der Seperabilität von Schichtparametern in unabhängigen Bereichen des Impulsraums zurückzuführen. Der linke Teil von Abbildung 6.3.24 zeigt eine Zusammenstellung der Messungen an nominell 180 nm dicken SB_{2,18}T-Filmen mit Ausgangsrauigkeiten im jungfräulichen Zustand von $\sigma_0 = 4.0$ nm bzw. 7.8 nm. Dem gegenübergestellt sind die Grenzflächenrauigkeiten aus den Anpassungen an die Reflektivitätskurven. Aufgetragen sind jeweils Intensitätsänderungen relativ zum Ausgangssignal der jungfräulichen Probe. Kreise bezeichnen dabei Messungen am lokalen Intensitätsmaximum der diffusen Streuung bei $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$ (links) bzw. die Rauigkeitswerte der freien SBT-Oberfläche (rechts), Dreiecke die Messungen am Yoneda-Maximum der SBT/Pt-Grenzfläche (links) bzw. deren Grenzflächenrauigkeit (rechts). Analog zu den oben vorgestellten Ergebnissen der Reflektivitätsmessungen ist der feldabhängige Effekt der diffusen Streuung deutlich von der Ausgangsrauigkeit der untersuchten Probe abhängig. Die raue Probe ($\sigma_0 = 7.8$ nm; gestrichelte Linie) zeigt eine deutliche Zunahme des diffusen Streuniveaus um nahezu 20 % bei Feldstärken von ca. $0.35 \cdot 10^7$ V m⁻¹, die sich bei einer Umkehr der Feldrichtung als irreversibel erweist und dabei nochmals um weitere 10 % bei $-0.3 \cdot 10^7$ V m⁻¹ ansteigt. Die beiden Maxima ändern sich nahezu identisch, was ein korreliertes Verhalten beider Grenzflächen vermuten lässt. Andererseits bleiben die Rauigkeiten beider Grenzflächen im Rahmen des Fehlers unverändert, was nahe legt, die Änderungen der diffusen Streuung auf laterale Modifikationen in der vergrabenen SBT/Pt-Grenzfläche zurückzuführen. Die Irreversibilität des Phänomens weist auf einen Zusammenhang mit dem ebenso irreversiblen Schichtzuwachs der elektromechanischen Antwort hin (s.o.).

⁵³ Bei geringen Startrauigkeiten kommt es beim Anlegen externer Felder zur Verschiebung des lokalen Maximums, während an der ursprünglichen Position eine Schulter erscheint (vgl. Abb. 6.3.23). Das legt die Superposition von zwei Maxima der diffusen Streuung nahe. Zur Minimierung des Effekts vergrabener Grenzflächen wird die Intensität an der Position des neuen Maximums aufgetragen.

Deutlich setzt sich davon das Verhalten der diffusen Streuung der glatten Probe ab ($\sigma_0 = 4.0$ nm; durchgezogene Linie). Während die Intensität des Yoneda-Maximums der vergrabenen Grenzfläche bis $0.08 \cdot 10^7$ V m⁻¹ monoton um ca. 10 % steigt und dann stagniert, nimmt die Intensität im Bereich von α_c^{SBT} bis $0.15 \cdot 10^7$ V m⁻¹ um nahezu 70 % zu. Bei einer Umkehr der Feldstärke zu kleineren (und negativen) Werten bleibt die Intensität des Yoneda-Maximums unverändert. Das Streusignal aus dem Bereich von α_c^{SBT} fluktuiert hingegen unsystematisch um bis zu 80 %⁵⁴. Interessant ist hier die Korrelation mit den Rauheitsmessungen. Während die Intensitätszunahme des Yoneda-Maximums erwartungsgemäß mit einer Aufrauung der vergrabenen SBT/Pt Grenzfläche korreliert, wird für die SBT Oberflächenrauigkeit (bei gleichzeitiger Zunahme der diffusen Streuintensität unterhalb α_c^{SBT}) eine Abnahme beobachtet. Auch das Einfrieren der Rauigkeit der vergrabenen Grenzfläche ab einer Feldstärke von etwa $0.1 \cdot 10^7$ V m⁻¹ ist konsistent mit dem stagnierenden Intensitätsverhalten des Yoneda-Maximums, selbst bei einer Umkehr der Feldstärke bis hin zu $-0.15 \cdot 10^7$ V m⁻¹. Für die diffuse Streuung im Bereich von α_c^{SBT} lässt sich hingegen bei einer Umkehr der Feldrichtung keine offensichtliche Korrelation mit der monoton ansteigenden Rauigkeit der SBT-Oberfläche angeben.

⁵⁴ Die funktionale Form der Streukurve bleibt dabei unverändert.

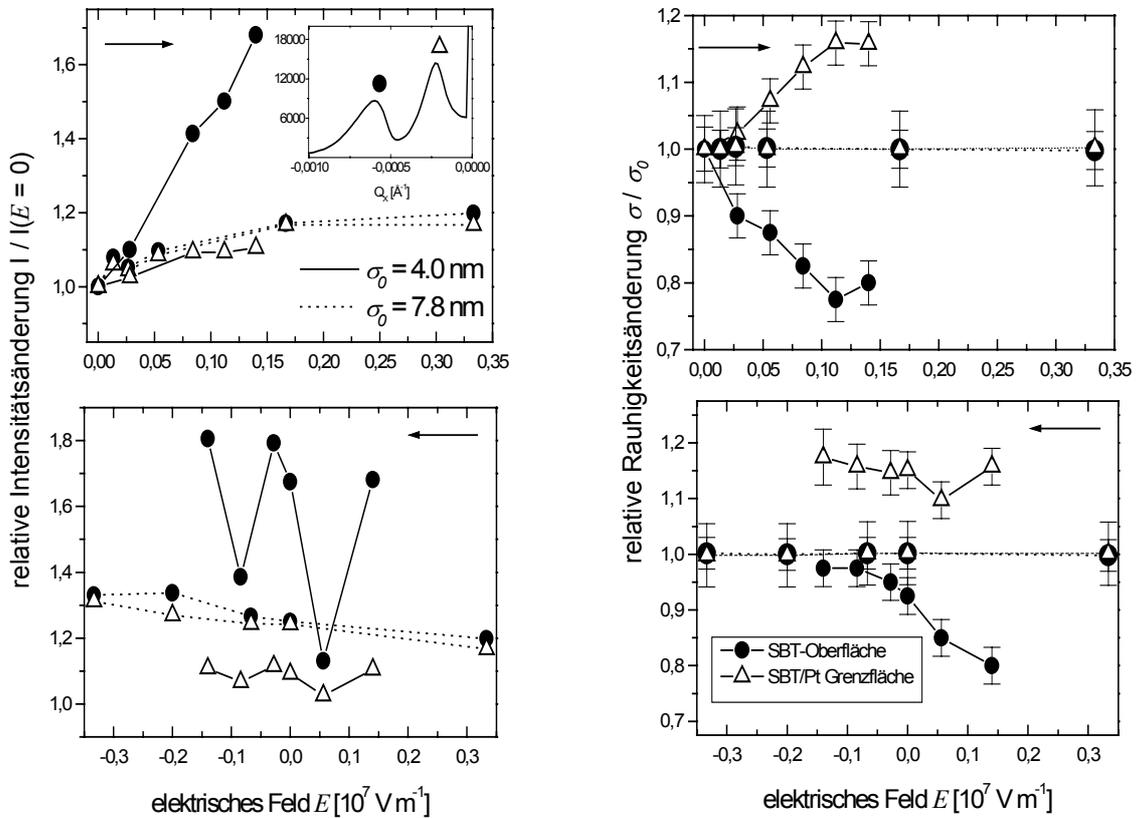


Abb. 6.3.24: links: Gezeigt sind feldabhängige Änderungen des diffusen Streuniveaus aus unabhängigen grenzflächensensitiven Einfallswinkelbereichen von Rocking-Kurven bei $Q_z = 0.108 \text{ \AA}^{-1}$ für erstmaliges Anlegen von elektrischen Feldern (oben), sowie für anschließende Umkehr der Feldrichtung (unten). Unterschieden werden dabei relative Intensitätsänderungen des lokalen Maximums bei $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$ (Kreise) und des Yoneda-Maximums bei $\alpha_i = \alpha_c^{Pt}$ (Dreiecke). Die Messungen wurden an zwei Proben der selben Serie (180 nm $SB_{2,18}T$) mit unterschiedlicher Ausgangsrauhigkeit durchgeführt. **rechts:** Aufgetragen sind die Anpassungsergebnisse für die SBT-Grenzflächenrauhigkeit der unmittelbar vor der Rocking-Kurve aufgenommenen Reflektivitätskurven. Für jede Probe und Feldstärke ist jeweils die Änderung relativ zum jungfräulichen Ausgangszustand der SBT-Oberflächenrauhigkeit (Kreise), sowie der SBT/Pt-Grenzflächenrauhigkeit gezeigt (Dreiecke).

Abschließend sollen die Änderungen im diffusen Streuniveau betrachtet werden, die nicht mit Änderungen der entsprechenden Oberflächenrauhigkeit σ korrelieren, d.h. deren Ursprung primär in Modifikationen der lateralen Grenzflächenkorrelationen zu suchen ist. Dazu wird das diffuse Streusignal nach Gleichung (2.28) mit dem rauhigkeitsabhängigen Vorfaktor des Strukturfaktors gewichtet. Die jeweiligen Rauigkeitsparameter erhält man aus den Anpassungen der mit den Rocking-Kurven aufgenommenen Reflektivitätskurven. Aufgrund der oben beschriebenen Separation der Grenzflächenparameter werden die Intensitäten von Einfallswinkeln unterhalb von α_c^{SBT} mit $\exp\{\frac{1}{2} \sigma_{SBT}^2 [(Q_z^{SBT})^2 + (Q_z^{*SBT})^2]\}$ multipliziert, oberhalb von α_c^{SBT} mit $\exp\{\frac{1}{2} \sigma_{Pt}^2 [(Q_z^{Pt})^2 + (Q_z^{*Pt})^2]\}$. Diese Separation ist als Näherung 0ter Ordnung aufzufassen, auf

der Grundlage der obigen Diskussion, nach der sich die Rocking-Kurven aus röntgenoptischen Gründen -analog zu den Reflektivitätskurven- in Bereiche separieren lassen, die im vorliegenden Fall ausschließlich von einer der beiden Grenzflächen des SBT Films beeinflusst werden. Die korrigierten Intensitäten η wurden für die Messungen bei ansteigenden Feldstärken berechnet und sind (normiert auf das Signal der jungfräulichen Probe) in Abbildung 6.3.25 zu sehen. Selbst nach Berücksichtigung der Rauigkeitseffekte ändert sich das diffuse Streuniveau in beiden Bereichen der Rocking-Kurve drastisch. Während das korrigierte diffuse Streuniveau der vergrabenen Grenzfläche weiterhin um nahezu 15 % zunimmt, fällt es im Fall des oberflächensensitiven Bereiches um nahezu zwei Größenordnungen ab. Das ist ein klarer experimenteller Beleg für die Änderung auch lateraler Korrelationen innerhalb der Oberfläche. Quantitativ korreliert die unterschiedliche Ausprägung des Effektes mit den Ergebnissen der Rauigkeitsmessungen, bei denen feldabhängige Effekte an der vergrabenen Grenzfläche (ungeachtet von röntgenoptischen Absorptionseffekten) stärker ausgedämpft zu sein scheinen. Es sei darauf hingewiesen, dass eine ähnlich starke Abnahme des diffusen Streuniveaus einer Oberfläche im Zusammenhang mit Oberflächeneffekten der Nukleation eines martensitischen Phasenübergangs eines $\text{Ni}_{0,63}\text{Al}_{0,37}$ Einkristalls beobachtet werden konnte [Aspelmeyer 1998] [Aspelmeyer 1999] [Klemradt 2001a] [Klemradt 2001b]. (siehe Diskussion)

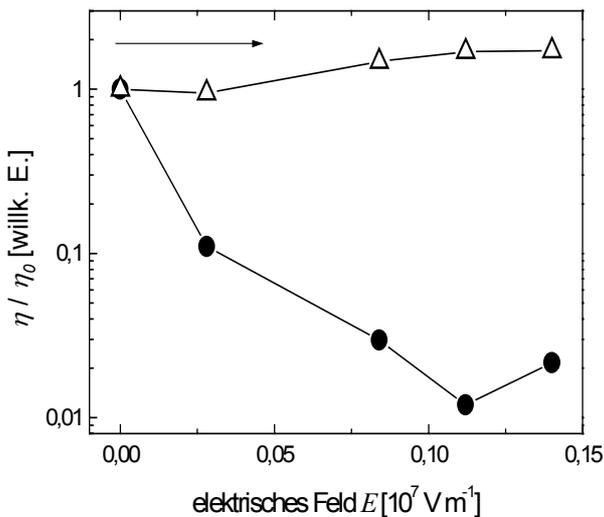


Abb. 6.3.25: Aufgetragen sind die Änderungen der um Rauigkeitseffekte korrigierten diffusen Streuintensitäten, die direkt mit Änderungen der lateralen Korrelationen in der Grenzfläche in Verbindung stehen. Dreiecke bezeichnen Intensitäten der vergrabenen SBT/Pt-Grenzfläche, Kreise beziehen sich auf die SBT-Oberfläche. Die Daten wurden aus den Messungen von Abb. 6.3.24 extrahiert (siehe Text). Der Pfeil zeigt die Richtung an, in der die angelegte Feldstärke variiert wurde.

6.3.3.2 Temperatur

Das temperaturabhängige Verhalten wurde ausschließlich mit dem oben beschriebenen Kammeraufbau und im Bereich zwischen 250 K und 360 K untersucht. Das entspricht in etwa dem Intervall typischer Arbeitstemperaturen von integrierten ferroelektrischen Bauteilen. Die Messungen wurden jeweils ca. eine Stunde nach Erreichen der Soll-Temperatur des Kupferblocks durchgeführt, um eine thermische Equilibrierung zuzulassen.

Spekuläre Reflektivität

Das Röntgenreflektivitätssignal von SBT Filmen der nominellen Dicke 180 nm zeigt bei einer Variation der Temperatur keine signifikanten Veränderungen (Abbildung 6.3.26). Die Verschiebung der abfallenden Flanke bei $\alpha_i \approx \alpha_c^{SBT}$ bedeutet eine Veränderung des kritischen Winkels und ist auf die thermische Expansion der SBT Schicht zurückzuführen. Die Änderung des kritischen Winkels kann für kleine Änderungen im Rahmen einer Taylor-Entwicklung direkt mit der Schichtdicke korreliert werden und es gilt $d_0 / d = (\alpha_c / \alpha_{c,0})^2$, wobei der Index 0 den Wert der jungfräulichen Probe bei Raumtemperatur kennzeichnet und α_c ohne Anpassung der Gesamtkurve aus der Position des Wendepunktes im Bereich des abfallenden Totalreflexionsplateaus der Reflektivitätskurve gewonnen werden kann [Fromm 1999]. Die Werte für die relativen Schichtdickenänderungen liegen für die untersuchten Proben auf einer Gerade mit der Steigung $(6.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

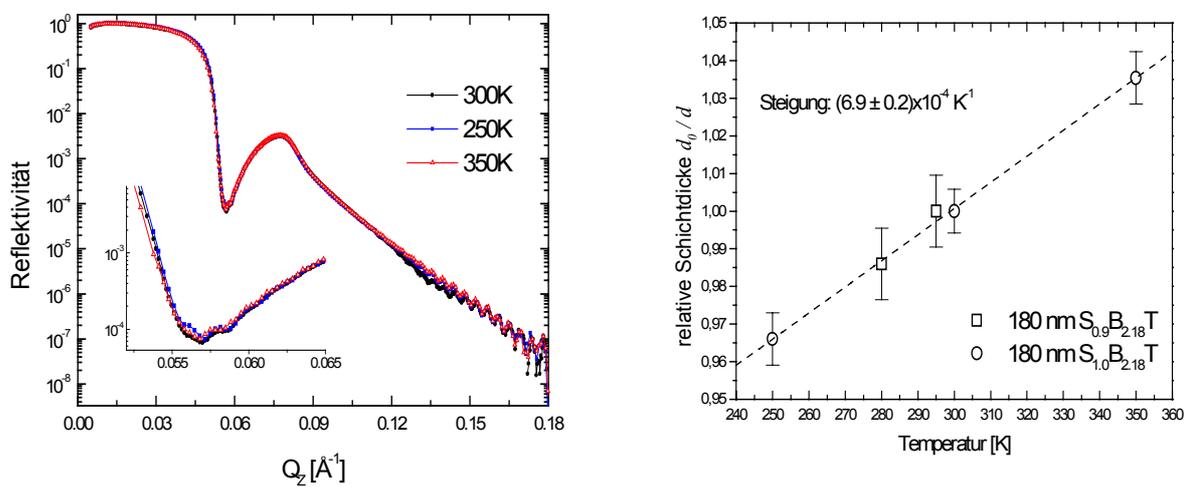


Abb. 6.3.26: Gezeigt ist das Reflektivitätssignal einer 180 nm dicken $S_{0.9}B_{2.18}T$ Schicht bei Variation der Proben temperatur (links). Im Ausschnitt erkennt man eine leichte Verschiebung des kritischen Winkels, die durch thermische Ausdehnung der Gesamtschicht verursacht wird. Die daraus gewonnenen temperaturabhängigen relativen Schichtdickenänderungen liegen auf einer Kurve (rechts).

Im Falle von SBT-Filmen der nominellen Dicke von 60 nm sind die Effekte wesentlich stärker betont. Deutliche Änderungen im Reflektivitätssignal finden sowohl in den Bereichen $\alpha_c^{SBT} < \alpha_i < \alpha_c^{Pt}$ als auch für $\alpha_i \gg \alpha_c^{Pt}$ statt, was auf Modifikationen beider Grenzflächen des SBT-Films hinweist. Von

besonderem Interesse ist hierbei die Tatsache, dass die Ergebnisse für verschiedene Messungen an Proben der selben Serie nicht reproduzierbar sind, was einen irreversiblen Vorgang bei der thermischen Behandlung von jungfräulichen Proben vermuten lässt. Abbildung 6.3.27 zeigt Messungen an verschiedenen Probenstücken des 60 nm $\text{SB}_{2,18}\text{T}$ -Wafers. In beiden Fällen kommt es zu dramatischen Veränderungen im Bereich von α_c^{SBT} , die sich nur durch Änderungen der Schichtdicke *und* der Oberflächenmorphologie erklären lassen. Besonders eindrucksvoll ist dieser Effekt an der temperaturabhängigen Modifikation der Dämpfung der Schichtdickenoszillationen zu sehen (rechter, linear skaliertes Ausschnitt in Abb. 6.3.27). Die zusätzliche Verschiebung der Oszillationen deutet eine Expansion der Schicht an. Die Änderungen des kritischen Winkels sowie die Ausprägungen der Dämpfung (als Maß für die Rauigkeitsänderung) sind im Gegensatz zu den Messungen an den dicken Filmen unsystematisch.

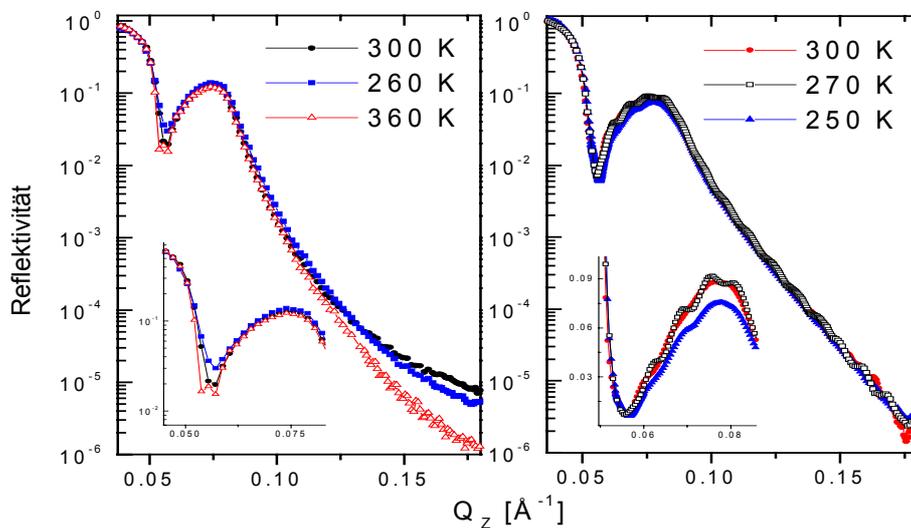


Abb. 6.3.27: Gezeigt sind Reflektivitätsmessungen an jungfräulichen $\text{SB}_{2,18}\text{T}$ Proben der Dicke 60 nm. Sowohl Schichtdicke als auch Grenzflächenbeschaffenheit variieren mit der Temperatur. Obwohl aus der selben Serie, zeigen beide Proben (jeweils links und rechts dargestellt) drastisch unterschiedliches Verhalten, was Hinweis ist auf einen irreversiblen Vorgang bei der thermischen Behandlung des Systems (siehe Text).

In diesem Zusammenhang kommt auch folgender Beobachtung Bedeutung zu: Unterhalb von 280K finden Veränderungen des Reflektivitätssignals über längere Zeitskalen statt als durch die Vorgänger-Messreihen an nominell 180 nm dicken SBT-Filmen nahegelegt wird. Abbildung 6.3.28 zeigt dazu den für die SBT-Oberfläche sensitiven Bereich der spekulären Reflektivität bei 270 K nach einer bzw. fünf Stunden Wartezeit nach Erreichen der Soll-Temperatur. Die Dämpfung der Oszillationen nimmt während der dazwischenliegenden vierstündigen Wartezeit weiter ab, ebenso ändert sich die Lage der Oszillationen. Eine langsame Relaxation ins thermische Gleichgewicht ist aufgrund der geringen Filmdicke auszuschließen⁵⁵. Weitere mögliche Ursachen könnten konkurrierende Effekte auf mikroskopischer Skala wie zum Beispiel Depolarisierungsfelder sein, die intrinsisch mit dem

⁵⁵ Unter Annahme einer Minimallast des Peltierelements von 5 W würde ein Material der Dicke 300 nm selbst mit einer Wärmeleitfähigkeit von $10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ nach einer Stunde thermisches Gleichgewicht mit seiner Umgebung bei 270 K erreichen.

Phänomen der Ferroelektrizität verbunden sind und thermisch balanciert werden. Aus Zeitgründen konnte keine vergleichende Langzeit-Studie angestellt werden.

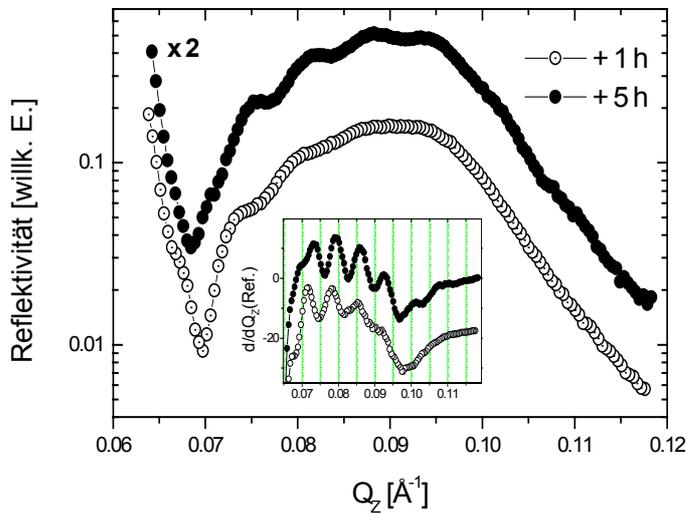


Abb. 6.3.28: Gezeigt ist ein Ausschnitt der Reflektivitätsmessung an 60 nm $S_{2,18}BT$ zu verschiedenen Zeitpunkten nach Erreichen der Soll-Temperatur des Kupferblocks. Im Ausschnitt ist das differenzierte Signal aufgetragen. Die Fluktuationen tragen zum systematischen Fehler der absoluten Temperaturkalibrierung bei (Diskussion siehe Text).

Diffuse Reflektivität

Die diffuse Streuung zeigt insbesondere für Bereiche mit Einfallswinkel unterhalb α_c^{SBT} bei allen Schichtdicken deutliche temperaturabhängige Änderungen des Streuniveaus. In den Rocking-Kurven korrespondieren dabei tiefe Temperaturen mit Überhöhungen der lokalen („Pseudo-Yoneda“)Maxima bei $\alpha_{i,f} \approx \alpha_c^{SBT}$. Für den Fall dicker SBT-Filme, bei denen keine Korrelierung mit entsprechenden Rauigkeitsänderungen zu beobachten ist, deutet dies nach der obigen Diskussion direkt auf laterale Änderungen der SBT Oberflächenmorphologie hin (Kap. 6.3.3.1). Interessant ist hier herauszustellen, dass damit laterale Fluktuationen in der Grenzfläche beobachtet werden, die ohne Einfluss auf die r.m.s.-Rauigkeit bleiben. Die Intensität der Yoneda-Maxima bei $\alpha_{i,f} = \alpha_c^{Pt}$ ändert sich nur schwach, in Übereinstimmung mit der konstanten Rauigkeit dieser vergrabenen Grenzfläche. Analoge Effekte sind in den Detektor-Kurven zu beobachten. Der röntgenoptische Ursprung des Streukurvenverlaufs im Bereich der kritischen Winkel ist äquivalent zu dem der Rocking-Kurven, somit auch die Interpretation des auftretenden lokalen Maximums bzw. Minimums bei $\alpha_f \approx \alpha_c^{SBT}$ (siehe Kap. 6.3.3). Analoge Effekte sind für die diffuse Streuung von dünnen 60 nm SBT-Filmen zu beobachten. Da diese Messungen als ergänzende Konsistenzmessungen konzipiert sind, wurden keine systematischen Rauigkeitsabhängigkeiten untersucht. Von eigentlicher Bedeutung ist hier die Ähnlichkeit zu den Messungen unter elektrischen Feldern, die einen gemeinsamen Ursprung dieser Grenzflächenphänomene nahe legt.

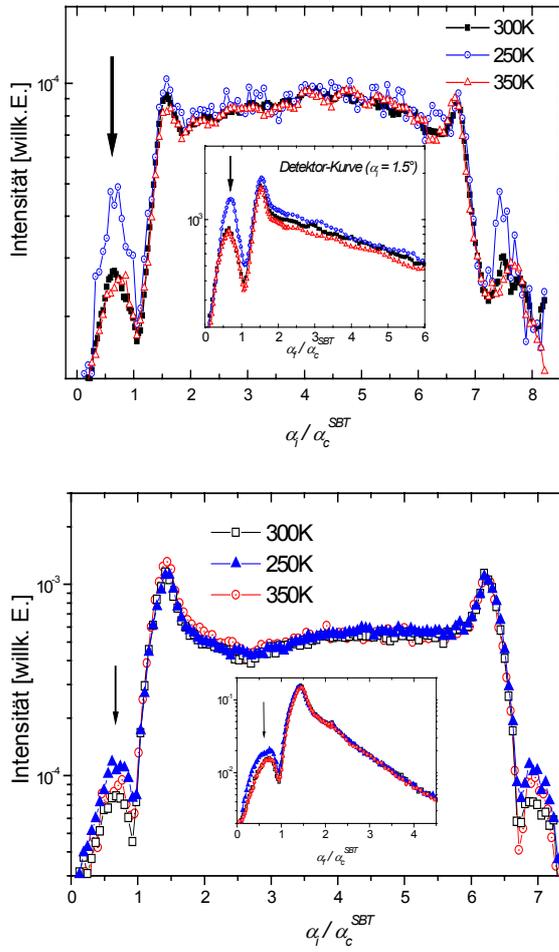


Abb. 6.3.29: Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung. Abgebildet sind die Rocking-Kurven bei $Q_z = 0.210 \text{ \AA}^{-1}$ von $S_{0.9}B_{2.18}T$ -Schichten der nominellen Dicke 180 nm (oben) und 60 nm (unten). Im kleineren Fenster sind jeweils die zur selben Zeit bei $\alpha_i = 1.5^\circ$ gemessenen Detektor-Kurven zu sehen. In allen Fällen korrelieren niedrige Temperaturen mit erhöhter diffuser Streuung vor allem im Bereich um α_c^{SBT} (siehe Text). Die Messungen erfolgten in der angegebenen Reihenfolge (300 K, 250 K, 350 K).

6.3.3.3 Diskussion

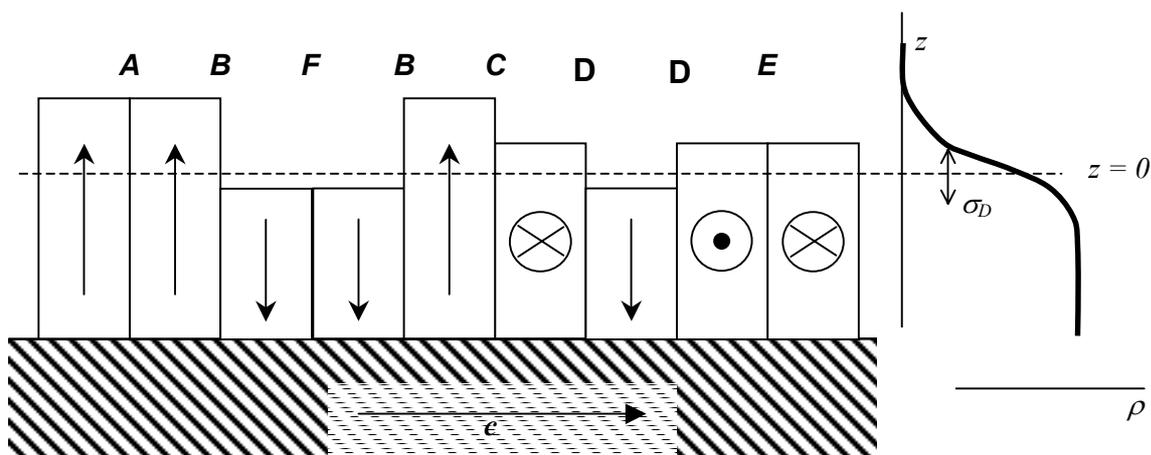
Die Ausdehnung der Gesamtschicht in Abhängigkeit des elektrischen Feldes wird durch die kollektive piezoelektrische Antwort aller Einheitszellen innerhalb des Schichtvolumens verursacht. Typische longitudinale piezoelektrische Koeffizienten (i.e. in Feldrichtung) sind aus der Literatur bekannt und liegen für polykristalline bzw. keramische SBT-Filme bei $d_{33}=17-23\text{pmV}^{-1}$ [Kholkin 1997] [Subbarao 1962]. Diese Standardwerte werden von den berechneten dynamischen piezoelektrischen Koeffizienten der vorliegenden Experimente beim erstmaligen Anlegen externer Felder zunächst um mehr als drei Größenordnungen übertroffen. Im Lauf eines weiteren Zyklus nimmt diese Überhöhung um zwei Größenordnungen ab. Das weist auf einen Abbau einer kompressiven Verspannung des Films, wie er beispielsweise durch den Kristallisationsvorgang von SBT sowie beim anschließenden Abkühlen durch den paraelektrischen-ferroelektrischen Phasenübergang am Ende des Herstellungsprozesses induziert werden kann. Die Überhöhung im dynamischen piezoelektrischen Response kann demnach durch grenzflächennahes, starkes Mobilisieren von Domänen des jungfräulichen Zustandes erklärt werden. Bereits im jungfräulichen Zustand liegen durch Verspannungen an Korngrenzen starke elastische und plastische Deformationen vor. Die damit verbundene hohe Defektdichte führt zur Ladungsträgeranhäufung an den Domänenwänden und Korngrenzen und somit zu einem Haftens („Pinning“) der Domänenwände, das erst durch ein externes elektrisches Feld, d.h. unter dem Einfluss elektrostatischer Kräfte, überwunden werden kann. Das mechanische Analogon für das Aufheben des Haftens durch Anlegen eines Feldes ist der Übergang von der Haftreibung zur Gleitreibung. Die Diskontinuität des Effektes im *S-E*-Diagramm führt notwendigerweise zur Divergenz der dynamischen piezoelektrischen Koeffizienten dS/dE . Der Mechanismus des Spannungsabbaus wird dabei durch die Umorientierung der grenzflächennahen Domänen bestimmt (s.u.). Das führt zur weiteren Entstehung von Defekten, deren Hafteneigenschaften mit Feldern unterhalb der Durchbruchfeldstärke ($< 3 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$) nicht mehr überwunden werden können, d.h. der Zustand der (vergrabenen) Grenzfläche wird eingefroren.

Während die Schichtdickenexpansion zu Beginn irreversibel stattfindet, sind die beobachteten Oberflächen-Rauhigkeitsänderungen bei beliebigen Feldstärken reversibel. Die Grenzflächen sind somit gegenüber dem Volumen durch ein *unabhängiges* strukturelles Antwortverhalten ausgezeichnet. Diese morphologischen Veränderungen werden im folgenden auf die Bewegung von Domänen bzw. Domänenwänden insbesondere in Grenzflächennähe zurückgeführt.

Die Beziehung zwischen Oberflächenkorrugationen und Domänenkonfiguration wurde erstmals an PZT-Filmen demonstriert⁵⁶ [Romanov 1998] [Zybill 1999a] [Zybill 1999b]. Zybill *et al.* gelang erst kürzlich die Übertragung dieser Ergebnisse auf SBT [Zybill 2001]. Am Beispiel von (100)-Oberflächen stöchiometrischer SBT Filme einer Dicke von etwa 200 nm konnte durch AFM-Messungen gezeigt werden, wie angrenzende Domänen unterschiedlicher Polarisierung klar

⁵⁶ In einer Umkehrung des Arguments wird diese Erkenntnis mittlerweile bereits zur Bestimmung von lokalen Domänenkonfigurationen aus AFM-Messungen eingesetzt (siehe z.B. [Zybill 1999a]).

separierbare Korrugationseffekte hervorrufen. Unterschieden werden dabei angrenzende Domänen mit antiparalleler Polarisierung senkrecht zur Oberfläche (180° „out-of-plane“-Domänenwände), für die starke Korrugationen von mehr als 10 nm gefunden werden, und Domänen mit antiparalleler Polarisierung innerhalb der Oberfläche (180° „in-plane“-Domänenwände), die im Idealfall in perfekt glatten Oberflächen resultieren. Im Experiment wird allerdings eine Aufrauung im Bereich von 0.5 – 2 nm beobachtet, die auf den Einfluss von Defekten und Scherspannungen zurückgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit sind benachbarte 90° -Domänenwände, die Korrugationseffekte von etwa 5 nm erwarten lassen. Geometrische Unebenheiten durch Anti-Phasengrenzen sind in der Regel auf atomarer Skala (von der Größenordnung der Einheitszelle) und aufgrund der hier diskutierten nm-Skala-Rauigkeiten für die vorliegenden Betrachtungen nicht von Bedeutung. Da entlang der c -Achse keine Polarisierung auftritt (vgl. Kap. 4), ist eine Beschränkung auf die beschriebenen Varianten ausreichend. Die im Röntgenstreuexperiment zugängliche Information der Rauigkeiten ist schließlich durch die Grenzflächenbreiten des lateral gemittelten Elektronendichteprofiles senkrecht zur Oberfläche gegeben. Die Oberflächenrauigkeit spiegelt somit die mittlere Domänenkonfiguration in oberflächennahen Körnern wider. Abbildung 6.3.30 fasst die durch die Domänenkonfiguration bedingten möglichen Korrugationseinflüsse auf die resultierende r.m.s.-Rauigkeit σ_D nochmals schematisch zusammen.



- A, B, F:** „out-of-plane“-Domänenwände
E 180° „in-plane“-Domänenwände
C, D 90° -Domänenwände

Abb. 6.3.30: Schematische Darstellung der möglichen Domänenkonfigurationen einer (100)-Oberfläche mit Einfluss auf Grenzflächenkorrugationen (nach [Zybill 2001]). Eingezeichnet ist auch die Lage der mittleren Oberfläche ($z=0$), sowie das lateral gemittelte Elektronendichteprofil $\rho(z)$ senkrecht zur Oberfläche. Vertikale Höhenfluktuationen um $z=0$ gehen als intrinsische Domänen-Grenzflächenrauigkeit σ_D in das Röntgenstreusignal ein.

Im Polykristall liegt eine statistische Verteilung der Kornorientierungen vor, d.h. die Lage der mittleren Oberfläche eines Kornes ist nicht notwendigerweise entlang der c -Achse ausgerichtet, sondern kann abhängig von der Probenherstellung und Vorgeschichte zufällig im Raum orientiert. Der Einfluss der intrinsischen „Domänenrauigkeit“ σ_D wird durch die notwendige Mittelung über alle

Orientierungen abgeschwächt und konkurriert mit Korrugationen, die durch benachbarte Körner unterschiedlicher kristallographischer Orientierung verursacht werden. Die damit verbundene r.m.s.-Grenzflächenrauhigkeit wird im folgenden mit σ_K bezeichnet⁵⁷.

Der jungfräuliche Zustand des SBT-Films weist zunächst keine signifikante Netto-Polarisation auf, da sich beim Kristallisationsprozess und anschließendem Abkühlen des SBT-Films durch den paraelektrischen-ferroelektrischen Phasenübergang durch Minimierung elastischer und elektrostatischer Beiträge der freien Energie eine zufällige, metastabile Domänenkonfiguration ausbildet [Romanov 1996] [Romanov 1998] [Pertsev 1995]. Diese Konfiguration ist zunächst in der Oberflächenmorphologie des jungfräulichen SBT-Films eingefroren. Die Grenzflächenrauhigkeit des unpolarisierten Ausgangszustandes ist somit durch den über alle Varianten von Domänenwänden gemittelten Korrugationseffekt gegeben. Im Polykristall ist zusätzlich der Einfluss der Kornverteilung auf die Gesamtrauhigkeit zu berücksichtigen. In Anlehnung an den Formalismus für Kapillarwellen, der den Einfluss zweier unabhängiger vertikaler Fluktuationsspektren auf die Grenzflächenbreite beschreibt [Braslau 1988], wird für die Netto-Grenzflächenrauhigkeit des polykristallinen Films der heuristische Ansatz

$$\sigma^2 = \sigma_K^2 + \sigma_D^2 \quad (6.1)$$

gewählt. Veränderungen der Domänenkonfiguration führen zu vertikalen und lateralen Modifikationen der Grenzflächenmorphologie und somit zu einer Variation in σ_D , während σ_K konstant bleibt, d.h.

$$\begin{aligned} \sigma_D &= \sigma_{D,0} + \Delta\sigma_D \\ \sigma_K &= \sigma_{K,0} \end{aligned} \quad (6.2)$$

mit den intrinsischen Rauigkeitsbeiträgen $\sigma_{D,0}$ und $\sigma_{K,0}$ des jungfräulichen Ausgangszustandes. Für $\Delta\sigma_D = 0$ erhält man die im Experiment zugängliche Gesamtrauhigkeit σ_0 . Es ist klar, dass die Ausprägung der Rauigkeitsänderung, $\Delta\sigma / \sigma_0$, empfindlich von dem Verhältnis der beiden Rauigkeitsbeiträge σ_K und σ_D abhängt. Starke intrinsische Korrugationen an Korngrenzen können als rein statischer Beitrag σ_K kleine Variationen des dynamischen Beitrags σ_D vollständig unterdrücken. Das erklärt die Abhängigkeit des beobachteten Rauigkeitseffektes von der Ursprungsrauhigkeit des jungfräulichen Zustandes. Wird diese von σ_K dominiert, sind Fluktuationen in σ_D nicht mehr messbar. Ein stark vereinfachtes Populationsmodell soll den Mechanismus der Rauigkeitsdynamik karikieren. Die Betrachtung wird dabei auf eine einkristalline Oberfläche mit (100)-Orientierung eingeschränkt⁵⁸, in der im Ausgangszustand eine gleichmäßige Verteilung von Domänen gleicher Größe vorliegt. Man kann demnach eine Diskretisierung der Oberfläche so wählen, dass jeder Punkt W_{ij} einer der möglichen Varianten $A - F$ einer Domänenwand entspricht (Abb. 6.3.31).

⁵⁷ Auch beim Wachstum realer Einkristalle können mechanische Spannungen und geladene Defekte zur Bildung von Korngrenzen und somit zu einer zweiten Längenskala der Korrugation führen.

⁵⁸ Da entlang der c-Achse keine Polarisation ausgebildet wird [Gruverman 2000], ist somit eine Projektion des zunächst drei-dimensionalen Problems auf zwei Dimensionen möglich.

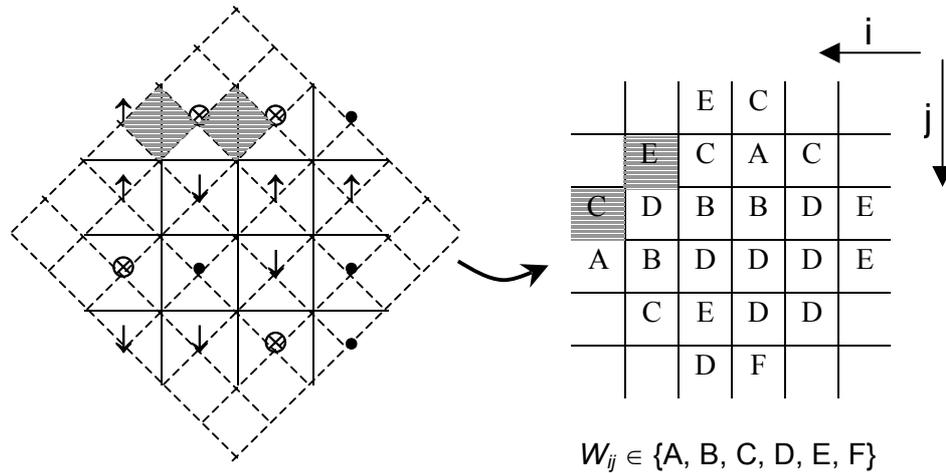


Abb. 6.3.31: Domänenverteilung auf einer (100) SBT-Oberfläche in der Aufsicht (links). Die Symbole beziehen sich auf die Definition in Abb. 6.3.30, nach der Pfeile für Domänen mit Polarisierung senkrecht zur Oberfläche (d.h. senkrecht zur Zeichenebene) und Kreise für Polarisierungen in der Oberfläche (d.h. in der Zeichenebene) stehen. Durch geeignete Abbildung auf ein Gitter W (gestrichelt eingezeichnet) lässt sich eine äquivalente Beschreibung der Oberfläche nach den Typen A-F der Domänenwände finden (rechts).

Nach [Zybill 2001] kann jedem Typus einer Domänenwand („Variante“) eine Elevation h_A, h_B, \dots, h_E bezüglich der mittleren freien Oberfläche zugeordnet werden. Zusätzlich lässt sich unter Rückgriff auf die „Population“ N_X einer Variante X die relative Häufigkeit $H_X = N_X / N_{ges}$ definieren (N_{ges} : Anzahl aller Domänenwände) und man erhält somit für die domäneninduzierte r.m.s.-Rauigkeit σ_D der betrachteten Oberfläche

$$\sigma_D^2 = \sum_{X=A\dots F} [h_X^2 \cdot H_X] = \left(\frac{1}{N_{ges}} \right) \sum_{X=A\dots F} [h_X^2 \cdot N_X] \quad (6.3)$$

Die Varianten C , D und E sind dabei aus Symmetriegründen mehrfach besetzt, nämlich C und D jeweils doppelt, E dreifach (vgl. Anhang B). Je nach Änderungen der Population einzelner Varianten können nun zwei Szenarien entworfen werden:

Ändert sich die Gesamtpolarisation nicht, können nur *statistische Fluktuationen* der Domänen erfolgen, wobei die Anzahl der jeweiligen Domärentypen erhalten bleibt. Die lokale Umorientierung der Domänen beeinflusst zwar die exakte Form der Konturfunktion in lateraler Richtung, in vertikaler Richtung bleibt das Profil der lateral gemittelten Korrugation hingegen unverändert.

Eine *gerichtete Umorientierung* der Domänenwände, i.e. eine Polarisierung des Films, führt hingegen zur De-Population einzelner Varianten zu Gunsten der Domänen mit Polarisierung entlang der Vorzugsrichtung. Das beeinflusst sowohl die vertikale als auch die laterale geometrische Struktur der Grenzfläche und steht somit in direktem Bezug zu den beobachteten Rauigkeitsänderungen in den Röntgenreflektivitätsspektren, sowie den Änderungen der Korrelationslänge in der diffusen Röntgenstreuung. Als Beispiel soll eine sukzessive Polarisierung entlang der Oberflächennormalen betrachtet werden, wie sie durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes induziert werden kann. Ausgehend von einer rein statistischen Verteilung der Varianten in der Oberfläche wird eine Domänenwand bei jedem Iterationsschritt in eine der Varianten übergeführt, die durch Drehen der

Polarisierung der beteiligten Domänen um 0° oder um 90° in Richtung der Vorzugsorientierung entstehen können. Mit steigender Anzahl der Iterationen steigt somit auch die lokale Wahrscheinlichkeit der Umorientierung einer Domänenwand, weshalb es sinnvoll ist, wachsenden Iterationsschritten stärkere (äußere) treibende Felder zuzuordnen. Es ist klar, dass *A*-Varianten (bis auf den Absolutbetrag der Polarisierung) davon unbeeinflusst bleiben. Alle übrigen zerfallen in jeweils andere Typen von Varianten. *B*-Varianten beispielsweise zerfallen zu $2/3$ in Varianten vom Typ *C*, *C*-Varianten hingegen zur Hälfte in *A*-Varianten. Eine Zusammenfassung der möglichen Zerfallskanäle innerhalb einer Iteration ist in Anhang B gegeben. Für die Population der einzelnen Domänenwand-Varianten gilt schließlich in der $(k+1)$ -ten Iteration

$$\begin{aligned}
 N_{A, k+1} &= N_{A, k} + 2/4 N_{C, k} + 3/12 N_{E, k} \\
 N_{B, k+1} &= 1/3 N_{B, k} + 2/10 N_{D, k} \\
 N_{C, k+1} &= 2/3 N_{B, k} + 2/4 N_{C, k} + 2/10 N_{D, k} + 6/12 N_{E, k} \\
 N_{D, k+1} &= 2/10 N_{D, k} + 4/7 N_{F, k} \\
 N_{E, k+1} &= 4/10 N_{D, k} + 3/12 N_{E, k} + 2/7 N_{F, k} \\
 N_{F, k+1} &= 1/7 N_{F, k}
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

und

$$\begin{aligned}
 N_{A, 0} &= N_{B, 0} = N_{F, 0} = N_{ges} / 10 \\
 N_{C, 0} &= N_{D, 0} = N_{ges} / 5 \\
 N_{E, 0} &= N_{ges} \cdot 3/10
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Daraus lässt sich unter Rückgriff auf die Gleichungen (6.1) und (6.3) die dynamische Domänenwand-Rauhigkeit σ_D und die Gesamtrauhigkeit σ für jeden Iterationsschritt, d.h. für zunehmende Feldstärken, allein durch Vorgabe der bekannten Domänenwand-Korrugationen berechnen. Die Korrugationsparameter h_B bis h_E wurden dabei in Anlehnung an die Resultate aus [Zybill 2001] gewählt. σ_K wurde auf 2.2 nm fixiert und liegt damit im Rahmen der für SBT-Korngrenzen typischerweise gemessenen Korrugationen [Gruverman 2000] [Zybill 2001]. Eine Zusammenfassung der Parameter und Absolutwerte der berechneten Rauigkeiten findet sich in Anhang B. Abbildung 6.3.32 zeigt die relative Zunahme der Gesamtrauhigkeit innerhalb der ersten 20 Iterationsschritte. Abhängig von der Korrugation h_A der *A*-Variante, i.e. die Variante, die den Endzustand dominiert, findet bei Polarisierung des Films entweder eine Netto-Aufrauhung ($h_A = 3$ nm; oben) oder eine Netto-Glättung ($h_A = 0.5$ nm; unten) der Oberfläche statt. Idealerweise ist $h_A = 0$, kann aber durch Defekteinfluss und Abscherungen zwischen den Domänenwänden bis zu mehrere Nanometer betragen [Zybill 2001].

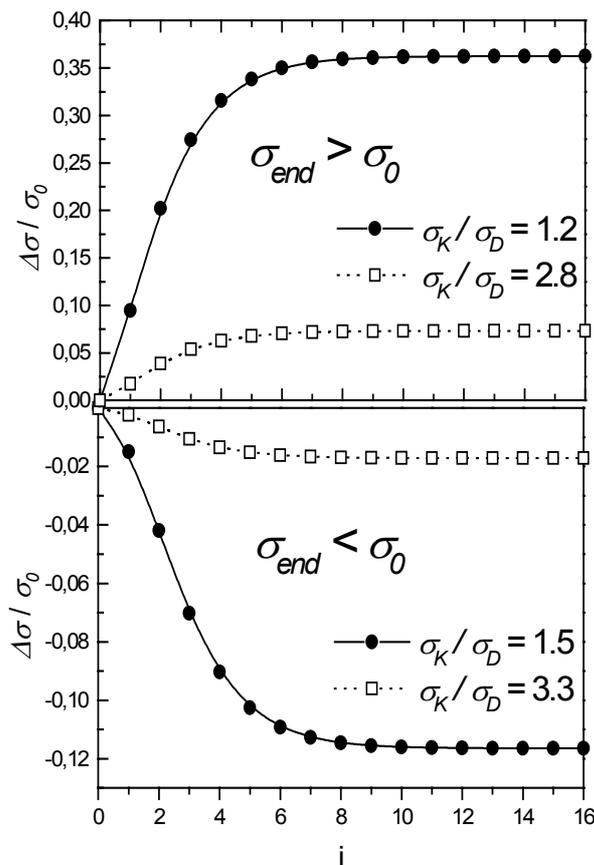


Abb. 6.3.32: Simulation der feldabhängigen Oberflächenrauigkeit für Typ-A Korrugationen $h_A = 3\text{nm}$ (oben) und $h_A = 0.5\text{nm}$ (unten) bei einer Kornverteilungsrauigkeit $\sigma_K = 2.2\text{nm}$ (durchgezogene Linie) bzw. $\sigma_K = 5.0\text{nm}$ (gestrichelte Linie). Aufgetragen ist die relative Änderung der Oberflächenrauigkeit gegen die Anzahl der Iterationsschritte der Simulation. Während jedes Iterationsschrittes i sind jeweils 90° -Rotationen der Domänenpolarisierung in Richtung des treibenden Feldes erlaubt, was zu einer zunehmenden Population der Typ-A Varianten und somit einer vollständigen Polarisierung des Filmes führt (siehe Text). Eingezeichnete Punkte sind berechnet, Linien dienen lediglich als Hilfslinien.

Aus Abbildung 6.3.32 wird deutlich, dass die Stärke des Effektes stark mit dem Verhältnis des statischen Rauigkeitsbeitrages σ_K und des dynamischen Rauigkeitsbeitrages σ_D skaliert. Die experimentell beobachtete Dämpfung des Effektes mit steigender Gesamtrauigkeit ist somit auf einen erhöhten Beitrag der Kornverteilungen zur Gesamtrauigkeit zurückzuführen. Da alle Proben einer Serie aus dem selben Wafer präpariert wurden, ist dies ein Indiz für die laterale Inhomogenität des SBT-Films.

Bei Filmen mit kleiner Ausgangsrauigkeit der Oberfläche wird im Experiment unter starken externen Feldern eine Aufrauhung der Oberfläche um etwa 40 % beobachtet, was nur unter der Annahme stärkerer Korrugationen der Typ A-Varianten verstanden werden kann ($h_A \approx 3\text{nm}$) und somit auf eine relativ defektreiche Oberfläche schließen lässt⁵⁹. Unter schwachen Feldern zeigen die Messungen hingegen eine Glättung der Oberfläche an, was vermuten lässt, dass der Defekt- bzw. Verspannungszustand der Oberfläche bei kleinen Feldern zunächst vergleichsweise gering ist. Das ist insofern sinnvoll, als die metastabile Domänenkonfiguration des jungfräulichen Zustandes gerade durch eine Minimierung elastischer Energiebeiträge charakterisiert ist. Erst mit zunehmender Feldstärke kommt es durch die verstärkte Bewegung der Domänen neben der Ausbildung von A-Varianten zur Generierung weiterer Scherspannungen und Defekte an den Domänenwänden (vom

⁵⁹ Erstaunlich ist die –trotz des rudimentären Modells– relativ gute Übereinstimmung der Stärke des Effektes mit den Ergebnissen der Simulation, wenn als Startwerte die von [Zybill 2001] experimentell ermittelten Domänenwandkorrugationen verwendet werden.

Typ A). Das kann im verwendeten Modell durch eine Variation des Parameters h_A berücksichtigt werden, z.B. indem h_A mit zunehmender Anzahl an Iterationen (i.e. mit steigender Feldstärke) bis zu einem Sättigungswert von 3 nm linear zunimmt und dadurch eine monoton steigende Defektdichte in Oberflächennähe simuliert. Tatsächlich zeigt die entsprechende Modellierung bei sonst unveränderten Parametern zunächst einen Rückgang der Rauigkeit (Abb. 6.3.33). Erst ab Überschreiten einer kritischen externen Feldstärke folgt eine Aufrauhung der Oberfläche. Der Interpretation von [Zybill 2001] folgend, nach der die Korrugation dieser Variante mit zunehmender Defektdichte größer wird (s.o.), ist diese Feldstärke ebenso mit dem Erreichen einer kritischen Defektdichte korreliert. Die Glättung der Oberfläche in schwachen elektrischen Feldern ist somit auf den sukzessiven Einbau von Defekten in Domänenwandbereiche beim erstmaligen Anlegen eines elektrischen Feldes zurückzuführen.

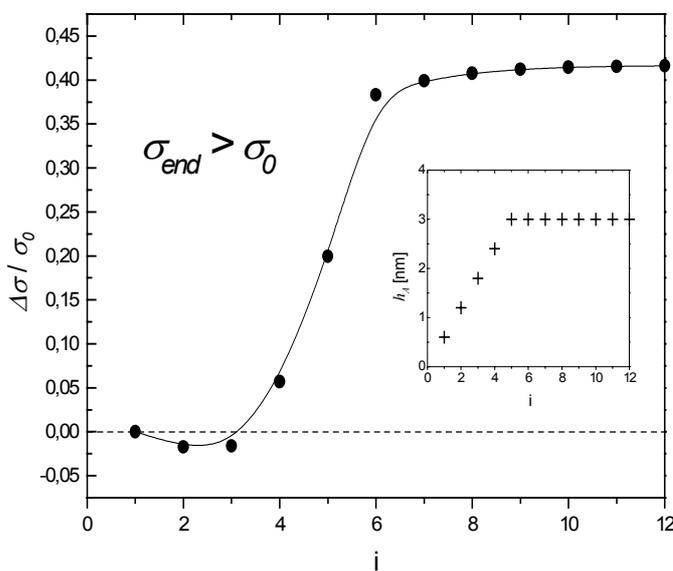


Abb. 6.3.33: Der sukzessive Einbau von Defekten in Oberflächennähe führt zu einer Verstärkung der intrinsischen Korrugation von Domänenwänden des Typus A, h_A . Das Nebenbild zeigt die Veränderung von h_A mit steigenden Iterationsschritten und somit Polarisierung des Films. Die relative Rauigkeitsänderung wird dabei durch ein lokales Minimum bei negativen Werten (Glättung der Oberfläche) modifiziert.

Der exakte Kurvenverlauf wird im wesentlichen durch die funktionale Form von $h_A(i)$ bestimmt, d.h. durch die parametrische Abhängigkeit der Defektdichte von externen Feldern. Selbst wenn der Einbau von Defekten irreversibel stattfindet, lässt sich der Rauigkeitseffekt bei Invertierung der Domänenkonfiguration ebenfalls invertieren, wie auch im Experiment beobachtet wurde. Die Oberflächenrauigkeit wird sich allerdings bei erneutem Erreichen des unpolarisierten Zustandes von der Ausgangsrauigkeit unterscheiden. Im Gegensatz zu einem intrinsischen Hysterese-Effekt handelt es sich hierbei jedoch um ein einmaliges Phänomen des ersten Zyklus, da ab der ersten vollständigen Polarisierung des Films alle Simulationsparameter konstant gehalten werden. Hysterese-Effekte ferroelektrischen Ursprungs, i.e. verursacht durch das Haften ferroelektrischer Domänenwände, können in diesem vereinfachten Modell nicht nachgezeichnet werden, da die lokale Reorientierung von Domänenwänden für jeden Iterationsschritt vollständig reversibel ist⁶⁰.

⁶⁰ Eine Erweiterung des Modells könnte von der Betrachtung von Domänenwänden zur Orientierung einzelner Domänen übergehen und so, in Anlehnung an existierende Ising-Modelle, eine Wechselwirkung zwischen Domänen miteinbeziehen. Ein alternative thermodynamische Betrachtungsweise könnte auch im Rahmen eines Oberflächennukleationsmodells von Varianten des A-Typs erfolgen, in Anlehnung an ein kürzlich von Klemradt im Rahmen der Landau-Theorie vorgeschlagenes Modell der Oberflächennukleation eines ferroelastischen Systems [Klemradt 2001a] [Klemradt 2001b]. Als dominierende Rückstellkräfte agieren im ferroelektrischen Fall jedoch neben den elastischen vor allem die elektrostatischen Wechselwirkungen.

Einflüsse auf den Kurvenverlauf des feldabhängigen Rauigkeitseffektes werden ebenso von weiteren Realstruktureffekten zu erwarten sein. Nicht berücksichtigt wurden beispielsweise Pinning-Effekte, Wechselwirkungen zwischen Domänen, oder favorisierte Varianten in der jungfräulichen Domänenkonfiguration, die alle zu einem komplexeren Zerfallskanalschema der einzelnen Varianten bei Polarisierung des Films führen. In diesem Zusammenhang muss zumindest fragmentarisch auf einen alternativen Mechanismus zur Beschreibung des Verhaltens bei schwachen Feldern eingegangen werden. Die Glättung wird dabei auf einen *Abbau* von elastischen Spannungen zurückgeführt. Die Domänenkonfiguration des Ausgangszustandes wird durch das metastabile Gleichgewicht von elastischen und elektrostatischen Wechselwirkungen der Verspannungs- bzw. Depolarisierungsfelder ausgebildet. Schwache externe Felder können zu einer effektiven Abschwächung der Depolarisierungsfelder führen und somit primär die Minimierung elastischer Energiebeiträge favorisieren. Dazu werden bevorzugt 90° -Domänen ausgebildet, da diese das Einbauen kohärenter Defekte sowie die Dissipation von Verspannungsenergien erlauben [Pompe 1993]. In anderen Worten, schwache Felder unterstützen die Ausbildung von 90° -Domänen durch Aufheben des intrinsischen Pinnings der Domänenkonfiguration des Ausgangszustandes. Die Umorientierung der Domänen ist in diesem Regime daher getrieben von *elastischen* Wechselwirkungen und findet nicht in Richtung des angelegten Feldes statt. Aufgrund der kleineren Korrugationen von 90° -Domänen im Vergleich zu 180° Domänen ist dies mit einer Glättung der Oberfläche verbunden. Fraglich ist allerdings die vollständige Reversibilität des Effektes, da mit einer Umorientierung der Domänen auch die lokalen Depolarisierungsfelder verändert werden und somit deren Abschwächung bei einer Invertierung des Feldes nicht notwendigerweise aufgehoben werden muss. Obwohl im Rahmen der vorliegenden Messreihen nicht endgültig zwischen diesen beiden Alternativen entschieden werden kann, liefert das vorliegende Populationsmodell zumindest eine semi-quantitative Beschreibung aller beobachteten Szenarien, weshalb als Mechanismus der Glättung in schwachen Feldern die irreversible Ausbildung von Defekten vorgeschlagen wird.

Von herausragender Bedeutung sind die Effekte interner Felder allerdings für das Verständnis von Effekten bei Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes. Dort kann es zu Polarisierungseffekten kommen, deren treibende Kraft primär interne Depolarisierungsfelder und elastische Verspannungsfelder sind. Im Falle einer vorliegenden Polarisierung des Systems ist selbst eine vollständige Polarisations*umkehr* möglich, deren dynamisches Verhalten durch einen ‚random-walk‘-Mechanismus beschrieben werden kann [Gruverman 1997], analog zur Magnetisierungsumkehr in Spin-Gläsern [Chamberlain 1984]. Dies muss in Verbindung mit den beobachteten zeitabhängigen Effekten der temperaturabhängigen Messungen gesehen werden. Die Domänenkonfiguration der jungfräulichen Probe (und somit der geometrische Zustand der Oberfläche) kann als thermodynamisch metastabiler Zustand aufgefasst werden [Jona 1993], in dem (elektrostatische) Depolarisierungsfelder und elastische Verspannungsfelder im leicht zu störenden Gleichgewicht stehen. Änderungen der Temperatur entsprechen Variationen in der freien Energie, was ausreichend sein kann, um die Nukleation neuer Domänen zu begünstigen und somit einen stabileren Endzustand zu erreichen. Die von *Gruverman et al.* beobachtete Änderung des Polarisierungszustandes ist selbst nach einem

Zeitraum von mehr als 5 Stunden noch nicht abgeschlossen [Gruverman 1997], in Übereinstimmung mit den hier gemachten Beobachtungen. Da der genaue Nukleations- und Wachstumsverlauf der neuen Domänenstruktur empfindlich vom thermodynamischen Ausgangszustand des jungfräulichen Films abhängt, ist es verständlich, dass die Untersuchung mehrerer Filme der gleichen Serie auf kein systematisches Verhalten der Grenzflächendomänen hinweisen. Lediglich der Volumeneffekt der thermischen Expansion ist im Fall dicker SBT-Filme mit $(6.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ unabhängig von der Konfiguration der Domänen zu beobachten. Die fehlende Systematik in der thermisch induzierten Schichtdickenänderung bei dünnen Filmen könnte ein Hinweis auf einen einsetzenden konkurrierenden Piezoresponse des Systems auf fluktuierende Depolarisierungsfelder sein, die für geringe Schichtdicken entsprechend größer sind.

Die oben diskutierten Ergebnisse besagen vor allem, dass der *aktuelle Zustand der Polarisierung* die geometrischen Charakteristika der Oberfläche wesentlich beeinflusst. In Anwesenheit einer weiteren Grenzfläche wird dieser Effekt nach mehrmaligen Zykeln unterdrückt und der Zustand der Oberfläche bleibt eingefroren⁶¹. Greift man den oben beschriebenen Mechanismus auf, werden nach einer anfänglichen Reorientierung der Domänen hinreichend viele Defekte generiert, um Domänenwände zu ‚pinnen‘. Um Verspannungen der Grenzflächen abzubauen, werden bei der Umorientierung der Domänenkonfiguration primär 90°-Domänenwände ausgebildet werden. Die Korrugation des Endzustandes wird schließlich im wesentlichen durch dessen Defektdichte bestimmt sein [Zybill 2001]. In Abhängigkeit von der Ausgangskonfiguration ist mit der Umorientierung entweder eine (irreversible) Glättung ($\sigma_0 > \sigma_{end}$) oder Aufrauung ($\sigma_0 < \sigma_{end}$) der Grenzfläche verbunden (s.o.). Beides ist in dieser Arbeit beobachtet worden. Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Experiment von *Gruverman et al.* zur Untersuchung der Umschaltkinetik einzelner SBT-Körner mit Hilfe leitender Spitzen eines Rasterkraftmikroskops (SFM) [Gruverman 2000]. Aufgrund ihrer Ergebnisse vermuten sie die Ausbildung einer nicht schaltbaren Schicht, die aus dem Ladungseinfang an der Film/Elektroden-Grenzfläche während des Schaltvorganges resultiert. In der vorliegenden Arbeit konnte diese Vermutung experimentell im Rahmen des domäneninduzierten Rauigkeitsmodells bestätigt werden. Eingefrorene Korrugationseffekte können demnach nur durch ferroelektrisch inaktive Schichten verursacht werden. Die Dicke dieser ferroelektrisch inaktiven Schicht lässt sich für die untersuchte Probe sogar quantifizieren: Da die Grenzflächenbreite (Rauigkeit) der SBT/Pt Übergangsschicht ein Maß für domäneninduzierte Korrugationen darstellt, sind Änderungen der Domänenkonfiguration innerhalb dieses Bereichs durch Änderungen des lateral gemittelten Elektronendichteprofiles im Reflektivitätssignal messbar. Die Grenzflächenbreite stellt somit eine Untergrenze für die Dicke der passivierten Grenzflächenschicht dar. Für die hier untersuchte 180nm SB_{2,18}T-Probe beträgt diese Grenzsicht mindestens 3 nm.

⁶¹ Bei der Verwendung sehr dünner Deckelektroden ist es denkbar, dass Rauigkeitseffekte der vergrabenen SBT-Grenzfläche bis an die Oberfläche propagieren. Erste Anzeichen dafür konnten bereits bei AFM-Messungen beobachtet werden [APS 2001].

Wichtig ist herauszustellen, dass nach dem oben gesagten der funktionell bedeutsame Grenzflächenzustand des (industriell einzusetzenden) ferroelektrischen Films nicht etwa durch den jungfräulichen Zustand der Probe gegeben ist, sondern, im Falle vergrabener Grenzflächen, durch den Attraktorzustand, den die Grenzfläche erst *nach* Anwendung externer Felder erreicht. Dieser Attraktorzustand wird dabei durch die Domänen- und Kornverteilung, sowie dem intrinsischen Spannungs- und Defektzustand der jungfräulichen Film-Elektroden-Grenzfläche determiniert. Das bedeutet, dass eine ex-situ Charakterisierung der Grenzflächen im Hinblick auf deren Einfluss auf ferroelektrische Funktionalität nur bedingt Aussagekraft hat. Die oft gemachte Arbeitshypothese, dass der wesentliche Grenzflächeneinfluss thermischer Natur ist und der strukturelle Zustand des Filmsystems durch elektrische Messungen nicht beeinflusst wird, ist falsch.

Eine weitere Anmerkung folgt aus den oben beschriebenen Messungen bei kleinen Feldstärken. Die Resultate zeigen zweifelsfrei, dass die jungfräuliche Domänenstruktur der Oberfläche selbst bei Feldstärken unterhalb der Koerzitivfeldstärke E_C beeinflusst werden kann, was im Hinblick auf typischerweise aufgenommene „Erstlings“-Kurven der ferroelektrischen Hysterese nicht verwunderlich ist. Dennoch muss ausdrücklich auf die Auswirkungen dieses Erstlings-Effektes auch auf die Domänenstruktur hingewiesen werden, da sie im direkten Widerspruch zur üblichen Arbeitshypothese für die Charakterisierung von Domänenstrukturen mittels Rasterkraftmikroskopie stehen, die die Stabilität der Domänenkonfiguration für Feldstärken unterhalb E_C fordert [Gruverman 1998]. Erst unter Vernachlässigung dieser „Erstlings“-Effekte, d.h. unter der Annahme einer thermodynamisch stabilen Grenzfläche nach Erreichen eines Attraktorzustandes, kann diese Hypothese Gültigkeit haben. Das gilt lokal auch für defektarme Domänengrenzen, da dort weder starke Depolarisierungsfelder noch elastische Verspannungsenergien präsent sind, d.h. intrinsische Vorzugsrichtungen der Polarisierung, die bereits durch geringe Energiezufuhr initiiert (nukleiert) werden können. Dazu zählen insbesondere 180° -Domänen, die bis auf eine Scherspannung perfekte Gitteranpassung zwischen den Domänen garantieren und von *Gruverman und Ikeda* untersucht wurden [Gruverman 1998]⁶². In diesem Fall kann die obige Arbeitshypothese als gültig erachtet werden.

Schließlich wirft dieses Ergebnis auch ein neues Licht auf den industriellen Fertigungsprozess integrierter SBT-Bauteile, z.B. SDRAMs, in denen SBT als Kondensator-Dielektrikum Einsatz findet. Die automatische Fertigung hoher Stückzahlen ist nach wie vor mit großen Ausschussraten von über 10% verbunden. In der Regel wird der auftretende Kurzschluss zwischen den Elektroden auf lokale Felddurchbrüche aufgrund zu rauher Grenzflächen zurückgeführt. Tatsächlich konnte durch eine thermisch induzierte Verbesserung der Grenzflächenmorphologie die anfängliche Ausschussrate von mehr als 50% auf etwas über 10% reduziert werden [Yang 2000]. Eine mögliche Erklärung für die verbleibenden 10 % kann die starke Überhöhung des elektromechanischen Response des Systems im jungfräulichen Zustand sein. Hohe Spannungen an der SBT-Pt-Grenzfläche werden bei erstmaliger

⁶² Zur Kompensierung der Scherspannung findet man oft verzwillingte 180° Domänenwände [Zybill 2001].

Inbetriebnahme durch eine Umorientierung der Domänen abgebaut. Aufgrund der Diskontinuität des Vorgangs kommt es gleichzeitig zu einer starken Überhöhung des piezoelektrischen Effekts, der (insbesondere unter Zwangsbedingungen mit zusätzlicher Deckelektrode) eventuell zur mechanischen Zerstörung (Ablösung) des Films führen kann. Ein nächster Schritt zur Verbesserung der Ausschussrate ist somit die Verbesserung der Grenzflächenqualität im Hinblick auf den jungfräulichen Defekt- und Spannungszustand z.B. durch Vorbehandlung der Pt-Grenzfläche (im Hinblick auf eine kristallographische Vorzugsorientierung), durch Modifizierung der Stöchiometrie zur Verkleinerung der Korngröße und somit Verkleinerung der intrinsischen Defekte, oder (fertigungstechnisch der wohl am wenigsten aufwendige Schritt) durch eine Polung der (zufällig polarisierten) Filme vor der Abscheidung der Pt-Deckelektrode.

6.4. BST

Eine röntgenographische Charakterisierung der $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Filme erfolgte bei Raumtemperatur mittels spekulärer Reflektivität, sowie Röntgenbeugung in konventioneller koplanarer Geometrie und unter streifenden Winkeln. An zwei ausgewählten Filmen wurden schließlich temperaturabhängige Änderungen der in-plane Gitterparameter verfolgt.

6.4.1. Charakterisierung der Proben

Spekuläre und diffuse Reflektivität

In Abb. 6.4.1 sind die nach Untergrundstrahlung und Ausleuchtung korrigierten Reflektivitätsdaten gezeigt. Die Präsenz von Schichtdickenzosillationen über einen Intensitätsbereich von bis zu zehn Größenordnungen (im Fall des 10 nm dicken Films) weisen auf gut definierte Grenzflächen der Filmsysteme hin. Mit zunehmender Schichtdicke ist allerdings eine Verschlechterung dieser Dynamik zu beobachten. Im Fall der 150 nm dicken Probe sind die Modulationen des Signals vollständig ausgedämpft.

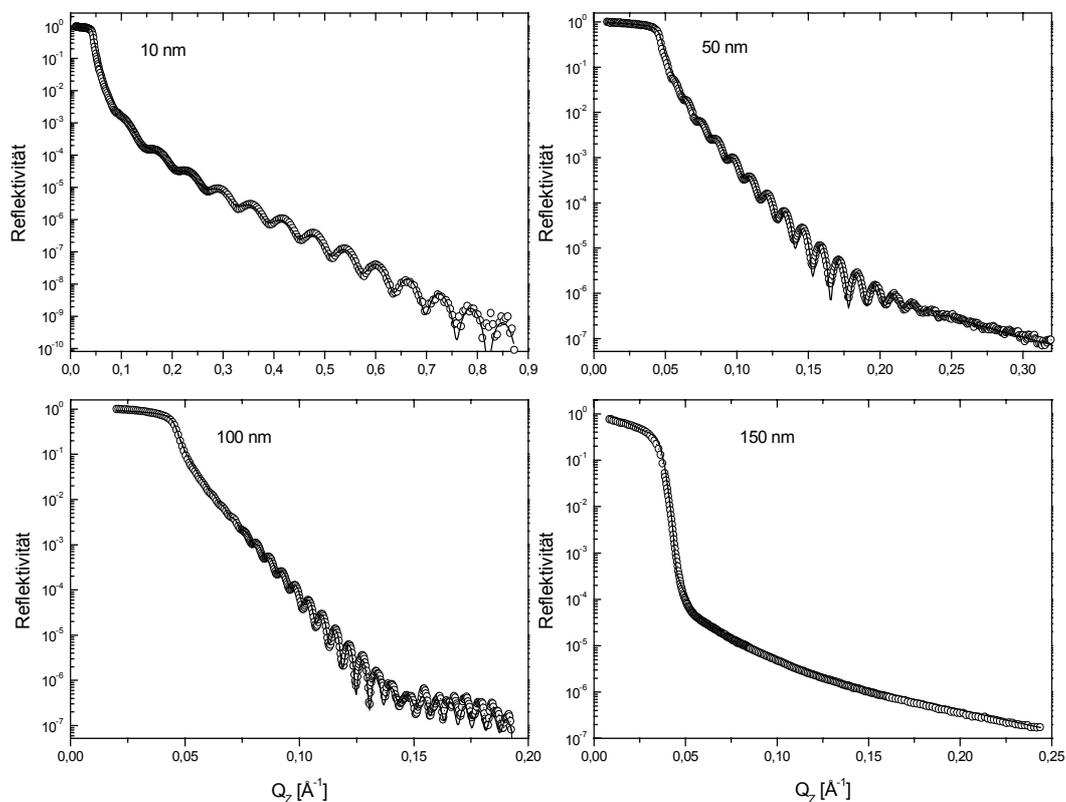


Abbildung 6.4.1: Reflektivitätsmessungen an $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Filmen auf $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ Substrat. Durchgezogene Linien sind jeweils beste Anpassungen an die untergrund- und auflösungskorrigierten Daten.

Tatsächlich zeigen die Fitergebnisse eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von der Schichtdicke. Mit zunehmender Filmdicke steigt die r.m.s.-Rauigkeit der jungfräulichen BST-Filme von 12 Å im Fall des 10 nm Films um mehr als 300% auf 39 Å des jungfräulichen 150 nm Films. Es ist dabei interessant zu erwähnen, dass die Rauigkeiten der Film- und Substratoberfläche mit Ausnahme des 150 nm Films vertikal korreliert sind. Indikator dafür sind periodische Intensitätsmodulationen im Signal der diffusen Streuung in spekulärer Richtung, i.e. für $Q_x = 0$ (Abb. 6.4.2)⁶³.

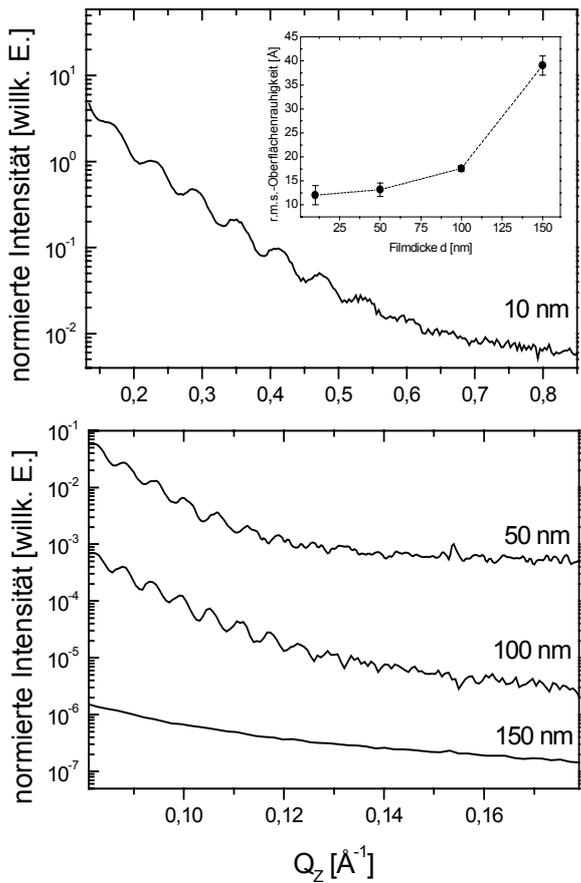


Abbildung 6.4.1: Verlauf der diffusen Streuung für $Q_x \approx 0$, angenähert durch Offset-Kurven mit einem Offset von $\Delta\varepsilon = 0.2^\circ$. Das oszillatorische Verhalten zeigt vertikale Grenzflächenkorrelationen zwischen Film und Substrat an. Im Ausschnitt oben rechts ist die Zunahme der r.m.s.-Oberflächenrauigkeit als Funktion der Schichtdicke aufgetragen.

Eine Zusammenfassung der Anpassungsparameter ist in Tabelle 6.4.1 wiedergegeben. Zur exakten Reproduktion der Reflektivitätsdaten war es jeweils notwendig, eine Schicht reduzierter Dichte an beiden Grenzflächen der BST-Filme anzunehmen. Auch die Rauigkeit der vergrabenen Schicht skaliert zunächst mit der Filmdicke, bricht allerdings im Fall der 150 nm Probe wieder ein.

⁶³ Eine Untergrundkorrektur an die Rohdaten des spekulär reflektierten Signals muss diese Oszillationen berücksichtigen. Hier wurde der Untergrund durch Offset-Kurven bei $\Delta\varepsilon = 0.2$ angenähert.

		10 nm	50 nm	100 nm	150 nm
Deckschicht (BST)	d [Å]	12.4 ± 2	10.5 ± 1	22.4 ± 0.5	245 ± 20
	σ [Å]	12 ± 1	13.2 ± 0.7	17.6 ± 0.3	39 ± 1
	ρ / ρ ₀	0.39 ± 0.05	0.57 ± 0.02	0.68 ± 0.04	0.23 ± 0.06
BST	d [Å]	101.0 ± 0.5	474.5 ± 2.5	973.4 ± 2.0	1396 ± 20
	σ [Å]	3.1 ± 0.1	12.8 ± 1.0	15.3 ± 0.4	132 ± 1.5
	ρ / ρ ₀	1.02 ± 0.01	1.03 ± 0.01	0.98 ± 0.01	0.81 ± 0.01
Zwischenschicht (BST)	d [Å]	11.2 ± 8	22.4 ± 9	16.7 ± 1.5	26.3 ± 3.0
	σ [Å]	1.9 ± 0.1	3.3 ± 0.2	15.0 ± 0.6	3.5 ± 0.2
	ρ / ρ ₀	1.00 ± 0.02	0.96 ± 0.01	0.93 ± 0.01	0.89 ± 0.01
SrTiO₃: Nb	σ [Å]	15 ± 2	13.2 ± 3	3.5 ± 1.0	14.6 ± 2.0
	ρ / ρ ₀	1.00 ± 0.02	0.98 ± 0.02	1.02 ± 0.01	0.98 ± 0.02

Tabelle 6.4. 1: Optimierte Anpassungsparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die röntgenoptischen Parameter des Brechungsindex wurden bereits in Dichten (ρ) umgerechnet und auf die nominellen Dichten von $B_{0.5}S_{0.5}T$, $\rho_0 = 5.593 \text{ g cm}^{-3}$, bzw. $SrTiO_3$, $\rho_0 = 5.117 \text{ g cm}^{-3}$ normiert. Im Fall von BST wurde das Volumen der Einheitszelle nach der Vegard'schen Regel als $V = (3.955 \text{ Å})^3$ angesetzt.

Röntgenbeugung

Da die Kristallsymmetrie des Substrates mit der idealen Symmetrie eines spannungsfreien $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Films übereinstimmt, wird das Substratgitter als Referenz für die Charakterisierung des Filmgitters verwendet. Das Diffraktometer wird dazu an Bragg-Reflexen des Substratgitters ausgerichtet. Die Messungen in Beugungsgeometrie beschränken sich auf Bragg-Reflexe von Netzebenen parallel (koplanare Beugung) und vertikal (GID) zur kristallinen Substratoberfläche, d.h. entlang [100]-, [010]-, und [001]-Richtungen des kubischen Substratgitters⁶⁴. Aus der Position der jeweiligen Reflexe kann nach der bekannten Bragg-Gleichung die Gitterkonstante entlang der gemessenen Richtung bestimmt werden. Da Messungen entlang der [100] und [010]-Richtung keine signifikanten Unterschiede im Intensitätsverlauf aufwiesen, genügt hier eine Beschränkung auf den Fall tetragonaler Symmetrie. Es ist dann

$$a = 2\pi (h^2 + k^2)^{1/2} / Q_Z(h, k) \quad (6.4.1)$$

für in-plane Reflexe (h k 0) an der Position $Q_Z(h, k)$, sowie

$$c = 2\pi l / Q_Z(l) \quad (6.4.2)$$

⁶⁴ Es können somit keine nicht-tetragonale Phasen kleinerer Symmetrie (z.B. orthorhombische) identifiziert werden.

für koplanare Reflexe (0 0 l) an der Position $Q_z(l)$. Liegt eine Serie von Bragg-Reflexen innerhalb der Ebene [h k 0] vor, lässt sich die Gitterkonstante nach (6.4.1) aus der Steigung $2\pi/a$ bei Auftragung von $Q_z(h, k)$ gegen den Index $(h^2 + k^2)^{1/2}$ bestimmen. Für eine Serie von Reflexen in vertikaler Richtung gilt das Analoge nach (6.4.2) für Auftragung gegen l .

Abbildung 6.4.3 zeigt exemplarisch Messungen des (001)-Reflexes in koplanarer Geometrie⁶⁵, sowie des (300)-Reflexes in GID-Geometrie. Wie zu erwarten ist im letzteren Fall der Filmreflex gegenüber dem Substratreflex für geringere Streutiefen stärker ausgeprägt. In vertikaler Richtung sind neben den Bragg-Maxima von Film- und Substrat sogenannte Laue-Oszillationen erkennbar, die durch kohärente Überlagerung der Röntgenstrahlen an kristallin perfekt korrelierten Grenzflächen erzeugt werden und somit direkt mit der kristallinen Schichtdicke des Films in Verbindung stehen. Die Abwesenheit von Grenzflächen innerhalb der Filmebene erklärt dort die Absenz von Laue-Oszillationen. Darüber hinaus fällt auf, dass die in-plane Filmreflexe im Vergleich zur vertikalen Geometrie stark verbreitert sind, was auf eine natürliche Verteilung der mittleren Netzebenenabstände und somit auf stärkere Verspannungen des Films innerhalb der Filmebene hinweist.

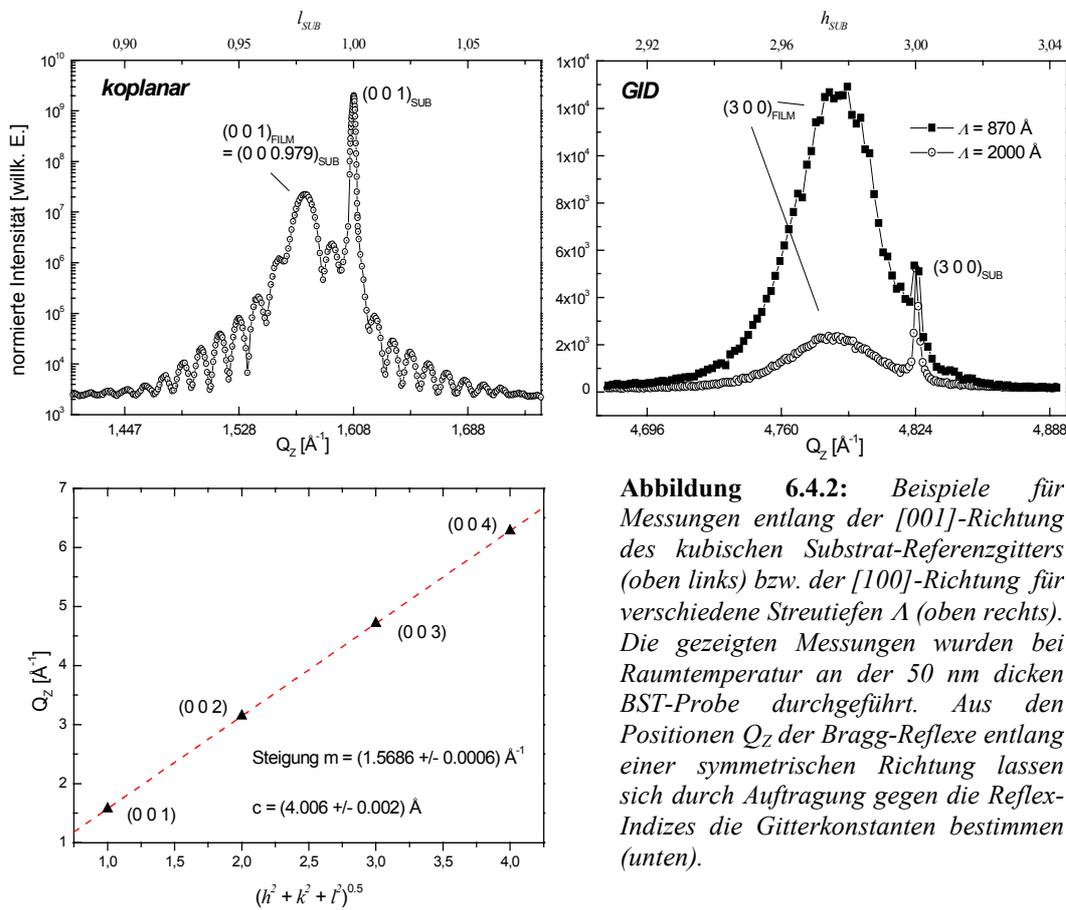


Abbildung 6.4.2: Beispiele für Messungen entlang der [001]-Richtung des kubischen Substrat-Referenzgitters (oben links) bzw. der [100]-Richtung für verschiedene Streutiefen Λ (oben rechts). Die gezeigten Messungen wurden bei Raumtemperatur an der 50 nm dicken BST-Probe durchgeführt. Aus den Positionen Q_z der Bragg-Reflexe entlang einer symmetrischen Richtung lassen sich durch Auftragung gegen die Reflex-Indizes die Gitterkonstanten bestimmen (unten).

⁶⁵ Die Intensitätsverteilung in dieser Richtung, i.e. senkrecht zur kristallinen Oberfläche einer Grenzfläche, ist in der Fachliteratur als „Crystal Truncation Rod“-Streuerung bekannt. Das Abschneiden (engl. „truncation“) des Kristalls führt zu intrinsischen Intensitätsmodulationen, die (bei Abwesenheit sonstiger Grenzflächenrauigkeiten) insbesondere von der atomaren Struktur der Grenzfläche beeinflusst werden [Robinson 1986].

Beugungsmessungen wurden an den BST-Filmen der Dicke 10, 50 und 150 nm durchgeführt. Tabelle 6.4.2 und Abbildung 6.4.4 fassen die wesentlichen Ergebnisse zusammen. Vergleicht man das aus den Gitterparametern gewonnene Zellvolumen mit dem Erwartungswert der Vegard'schen Regel (Gleichung (5.1)), so stellt man eine klare Abweichung für eine Filmdicke von 10 nm fest. Ab Schichten von 50 nm stimmen die Werte im Rahmen der angegebenen Fehler mit der Vorhersage der Vegard'schen Regel überein.

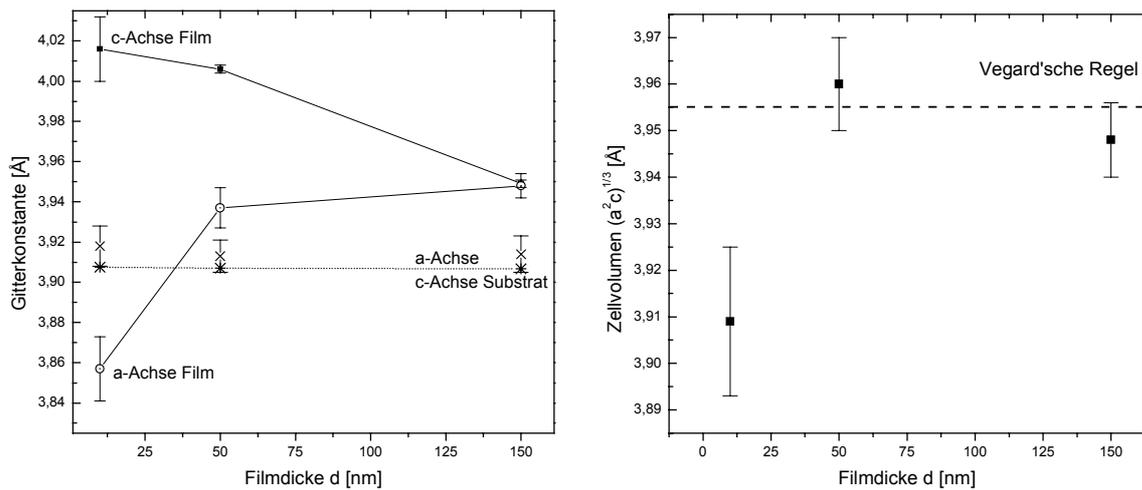


Abbildung 6.4.3: Darstellung der gemessenen Gitterkonstanten als Funktion der Schichtdicke (links). Als a -Achse wird dabei die Achse innerhalb der Filmebene bezeichnet, als c -Achse die dazu senkrechte. Rechts ist die aus dem Zellvolumen berechnete mittlere (pseudo-kubische) Gitterkonstante $\langle a \rangle = (a^2 c)^{1/3}$ des Films aufgetragen. Die gestrichelte Linie stellt den Erwartungswert für $\langle a \rangle$ nach der Vegard'schen Regel bei $\langle a \rangle_{\text{VEGARD}} = 3.955 \text{ \AA}$ dar. (Diskussion siehe Text)

	a [Å]	c [Å]	c/a	$\Delta a/a_{\text{SrTiO}_3}$
100 Å	3.857 ± 0.009	4.016 ± 0.008	1.041 ± 0.003	0.014 ± 0.003
500 Å	$3.937 \pm 0.005^*$	4.006 ± 0.001	1.018 ± 0.001	-0.007 ± 0.002
1500 Å	3.948 ± 0.003	3.9491 ± 0.0004	1.0 ± 0.0008	-0.010 ± 0.002

Tabelle 6.4.2: Zusammenfassung der berechneten Gitterparameter. Die mittlere Gitterkonstante des kubischen Substrats wurde zu $a_{\text{SrTiO}_3} = 3.911 \pm 0.005 \text{ \AA}$ bestimmt. Im Fall des 50 nm BST-Films wurden für verschiedene Streutiefen unterschiedliche Gitterkonstanten innerhalb der Filmebene festgestellt. Der hier angegebene Wert ist ein nicht-gewichtetes Mittel dieser Werte und daher mit einem Stern (*) markiert.

Da in den Röntgendaten keine Hinweise auf verschiedene Netzebenen entlang einer kristallographischen Richtung vorhanden sind, liegen die Filme in einer einheitlichen Orientierung vor. Dabei ist die c -Achse (i.e. die Achse in Wachstumsrichtung) klar als tetragonale Achse ausgezeichnet. Die tetragonale Verzerrung, c/a , nimmt mit zunehmender Schichtdicke bis zur

vollständigen kubischen Symmetrie bei 150 nm ab⁶⁶. In Verbindung dazu ist die Abnahme der Halbwertsbreite in radialer Messrichtung zu sehen (i.e. unter Beibehaltung einer 2:1-Bedingung von einfallendem und ausfallendem Strahl bezüglich der beugenden Netzebenen), die ein Maß für die mittlere Verteilungsbreite der Netzebenenabstände und somit für die Verspannung des Films ist (vgl. Abb. 6.4.5 links). Gleichzeitig steigt die laterale Gitterfehlpassung $u_m = (a_{SrTiO_3} - a_{BST}) / a_{SrTiO_3}$ zwischen Substrat und Film monoton mit der Schichtdicke an und ändert den Charakter der dabei induzierten Verspannung von einer Zugspannung bei der 10 nm Probe hin zu einer kompressiven Spannung für größere Filmdicken. Interessanterweise ist die absolut geringste Gitterfehlpassung von $|u_m| = 0.007$ bei einer Filmdicke von 100 nm mit einer maximalen radialen Halbwertsbreite innerhalb der Filmebene verbunden (Abb. 6.4.5 rechts). Das deutet auf eine Verspannung innerhalb der Filmebene hin, deren Ursprung nicht notwendigerweise in der Gitterfehlpassung zu suchen ist (vgl. Diskussion).

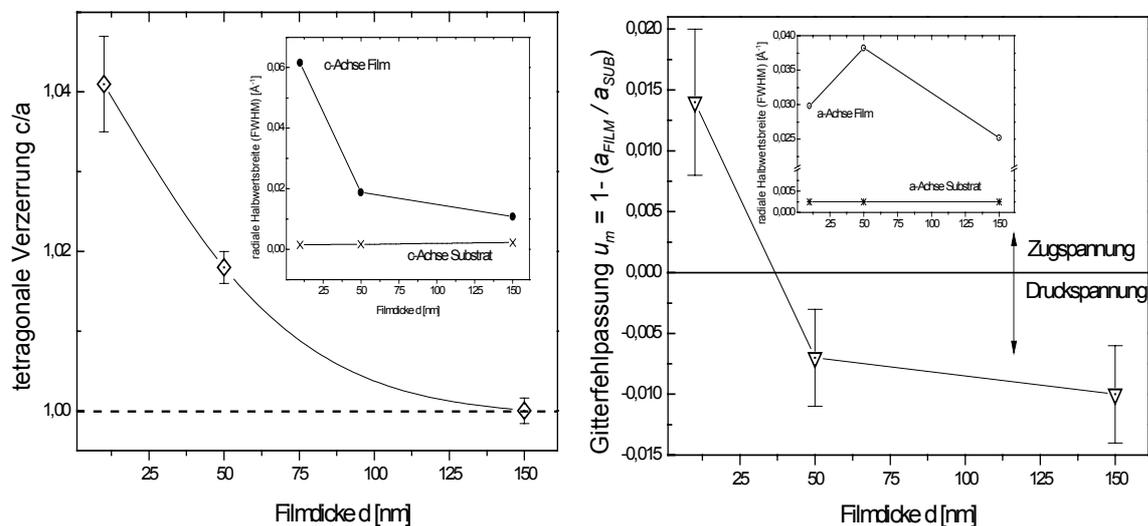


Abbildung 6.4.4: Schichtdickenabhängige Änderung der tetragonalen Verzerrung (links), sowie der in-plane Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Film (rechts) in epitaktisch gewachsenen BST-Filmen. Die Ausschnitte zeigen jeweils die Halbwertsbreiten der (003)- bzw. (300)- Film und Substrat-Braggreflexe in radialer Richtung, i.e. von Messungen in [001] bzw. [100]-Richtung.

Neben dem spannungsfreien Zustand wird die kristalline Güte eines Systems auch durch eine möglichst geringe Mosaizität, i.e. die Verkippung der Netzebenen zueinander, bewertet. Indikator dafür ist die angulare Halbwertsbreite von Bragg-Reflexen senkrecht zur radialen Messrichtung, i.e. die Breite der Rocking-Kurven am Bragg-Reflex (vgl. z.B. [Warren 1990]). Abbildung 6.4.6 zeigt am Beispiel der (300)- bzw. (003)-Braggreflexe die deutlichen Unterschiede zwischen Filmebene und Wachstumsrichtung. Film-Netzebenen senkrecht zur Wachstumsrichtung sind in ihrer Mosaizität vollständig dem Substrat angepasst und zeigen mit Halbwertsbreiten im Bereich von 0.01 – 0.02° keine messbare Schichtdickenabhängigkeit. Für Netzebenen senkrecht zur Filmebene hingegen nimmt die Mosaizität drastisch zu und variiert deutlich mit der Schichtdicke: Die korrespondierenden

⁶⁶ Zum Vergleich: Abe et al. berichten für (001)-orientierte BST-Filme (220 nm) auf Pt/(001)MgO-Substrat einen Wert von $c/a = 1.042$ [Abe 1995].

Halbwertsbreiten liegen mehr als eine Größenordnung über denen in vertikaler Richtung und nehmen von $\Delta\theta \approx 0.2^\circ$ bei 10 nm Filmdicke auf bis zu 0.6° bei 50 nm bzw. 0.5° bei 150 nm zu.

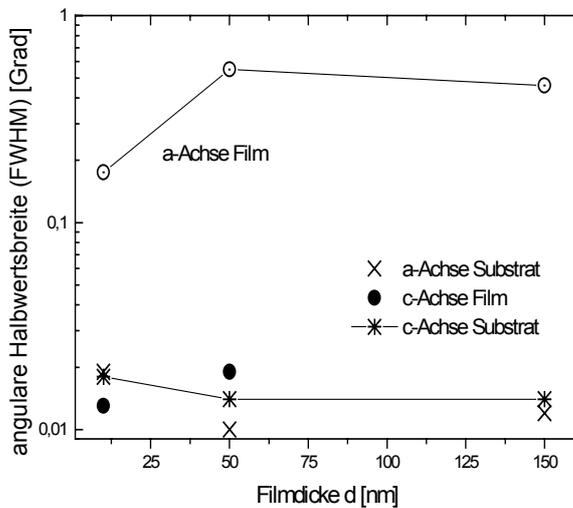


Abbildung 6.4.5: Mosaizität von Film und Substrat als Funktion der Schichtdicke. Die Halbwertsbreiten wurden aus Anpassungen an Rocking-Kurven durch (003)- bzw. (300)-Film und Substrat-Reflexe gewonnen. Die Mosaizität innerhalb der Filmebene ist deutlichausgeprägt gegenüber Verkippungen senkrecht dazu.

Die kristalline Qualität ist auch im einzelnen Film nicht vollständig homogen. Am Beispiel des 50 nm dicken BST-Filmes wurde eine tiefenabhängige Analyse der Bragg-Reflexe innerhalb der Filmebene durchgeführt. In Abbildung 6.4.7 sind die angularen und radialen Halbwertsbreiten von Messungen an (300)-Filmreflexen gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Halbwertsbreiten mit steigender Eindringtiefe in beiden Fällen zunehmen, d.h. sowohl der Verspannungszustand als auch die Mosaizität innerhalb der Filmebene nehmen in der Nähe der Substratgrenzfläche zu. Eine vollständige Analyse der Filme hinsichtlich eines Verspannungsprofils in Wachstumsrichtung ist in einem weiterführenden Projekt bereits in Arbeit (siehe Ausblick).

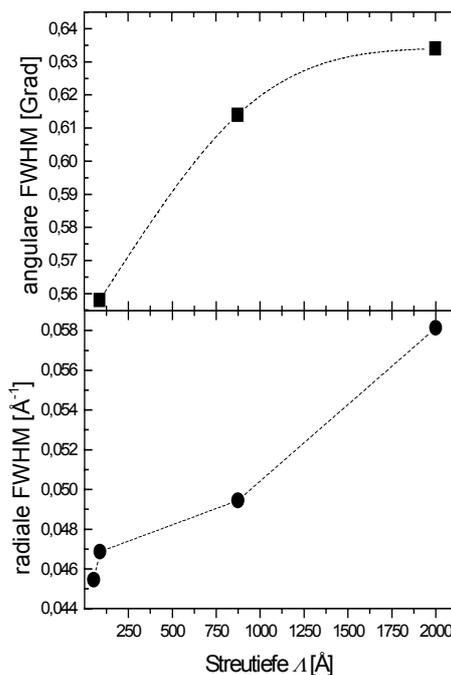


Abbildung 6.4.6:

Tiefenabhängige Verspannung und Mosaizität der 50 nm BST-Probe. Gezeigt sind die Halbwertsbreiten von (300) Braggreflexen in radialer (unten) und angularer (oben) Richtung. Mit zunehmender Streutiefe λ ist in beiden Fällen eine deutliche Zunahme zu beobachten, was einer Verschlechterung der kristallinen Güte des Films entspricht. (vgl. Text).

6.4.2. Thermische Expansion

Temperaturabhängige Messungen wurden an BST-Filmen der Dicke 50 nm und 150 nm durchgeführt, wobei jeweils entweder eine Serie von Reflexen (bei Messungen an den Strahlrohren W1 und D4) oder der (003)-bzw. (300)-Bragg-Reflex des Filmes (am Messplatz ID1) aufgenommen wurde. Im Fall der 100 nm Probe liegen keine Beugungsdaten in vertikaler Streugeometrie vor, d.h. die thermische Expansion wurde ausschließlich in der Filmebene bestimmt.

Abbildung 6.4.8 zeigt die Änderung der in-plane Gitterkonstanten des 50 nm BST-Films für verschiedene Eindringtiefen. Wie bereits erwähnt, führt die vertikale Verspannung zu einem Tiefenprofil der Netzebenenabstände und somit zu streutiefenabhängigen Resultaten der Bestimmung lateraler Gitterkonstanten. In vertikaler Beugungsgeometrie ist solch eine Tiefenabhängigkeit nicht gegeben, weshalb sich Variationen der Gitterkonstanten in einer Verbreiterung (und Dämpfung) der vertikalen Streuprofile auswirken [Holy 1999]⁶⁷.

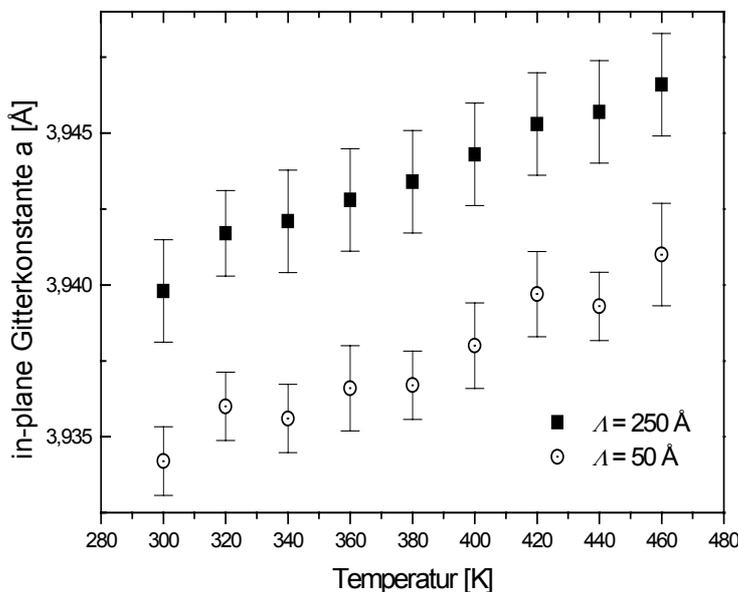


Abbildung 6.4.8: Thermische Ausdehnung des BST-Gitters innerhalb der Filmebene einer 50 nm dicken Schicht für verschiedene Streutiefen Λ .

Trägt man zur Bestimmung der thermischen Expansionskoeffizienten die relative Änderung der Gitterkonstante $\Delta a / a = (a_T - a_{300}) / a_{300}$ (a_T : aktuelle Gitterkonstante; a_{300} : Gitterkonstante bei 300 K) gegen die Temperatur auf, liegen die Werte von verschiedenen Streutiefen im Messbereich von $T=270$ K bis $T=460$ K auf einer universellen Gerade mit der Steigung $\alpha_{a, >} = (1.04 \pm 0.07) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Abb. 6.4.9). Im Bereich von $T = 105.5$ K bis $T=240$ K lässt sich die relative Änderung ebenfalls linear annähern, allerdings mit einer geringeren Steigung von $\alpha_{a, <} = (0.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Es ist aufgrund mangelnder Auflösung unklar, ob der Übergang zwischen diesen linearen Bereichen im Intervall von 240 K – 270 K diskontinuierlich stattfindet und somit Indikator für einen Phasenübergang erster Ordnung darstellt, oder ob es sich um eine kontinuierliche Expansionskurve handelt, deren Änderungen im Krümmungsverhalten lediglich die Gitterdynamik des Filmsystems

widerspiegelt. Die Tatsache, dass sich der Expansionskoeffizient ändert, lässt hierzu keine eindeutigen Schlüsse zu: Zum einen berichten Shirane et al. für BaTiO₃ eine diskontinuierliche Änderung des linearen thermischen Expansionskoeffizienten von $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ auf $0.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ nach Durchlaufen des Phasenübergangs von kubischer nach tetragonaler Symmetrie, bzw. von $0.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ auf $0.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ beim Übergang von der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase [Shirane 1952]. Andererseits ist die Abnahme der Steigung kein notwendiger Hinweis auf einen Phasenübergang, da aufgrund der Volumenabhängigkeit der Phononenfrequenzen eines Festkörpers (repräsentiert durch die Grüneisenparameter $\gamma_k = \partial(\ln \omega(\mathbf{k})) / \partial(\ln V)$) allgemein gilt, dass die thermische Expansion (analog zur Wärmekapazität) bei Erreichen des absoluten Nullpunktes ebenfalls Null wird (siehe z. B. [Ashcroft 1976]).

Die Messungen in vertikaler Richtung wurden im Bereich von $T = 240$ bis $T = 300 \text{ K}$ durchgeführt. Auch hier ist aufgrund mangelnder Temperaturlösung keine weitere Information zum Geschehen bei $T = 250 \text{ K}$ enthalten. In erster Näherung lässt sich die relative Expansion entlang der c-Achse linear darstellen mit einem thermischen Expansionskoeffizienten von $\alpha_c = (1.00 \pm 0.18) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, was für diesen Temperaturbereich im Rahmen des Fehlers mit der Expansion in der Filmebene übereinstimmt.

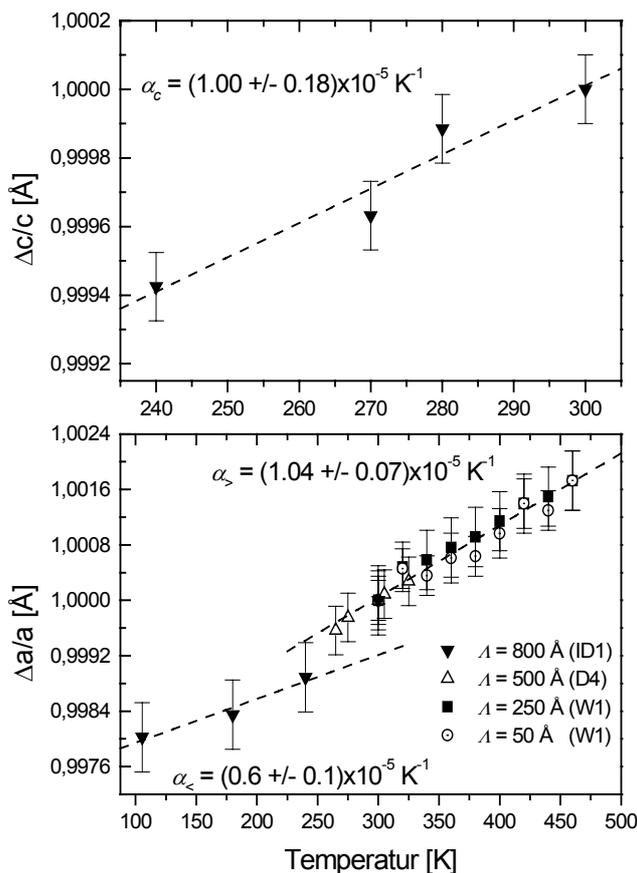


Abbildung 6.4.9:

Thermische Expansion des 50nm dicken BST Films innerhalb der Filmebene (unten), sowie in Wachstumsrichtung (oben). Aufgetragen sind jeweils die relativen Änderungen der Gitterkonstanten, wie sie aus Messungen an verschiedenen Messplätzen (Kennzeichnung in Klammern) und für verschiedene Eindringtiefen erhalten wurden. Im Bereich zwischen 270 und 460 K liegen die Messpunkte trotz unterschiedlicher Streutiefen auf einer universellen Kurve.

Im Vergleich zur 50 nm dicken BST Schicht ergeben Messungen der dickeren 150 nm Schicht einen nahezu viermal größeren linearen thermischen Expansionskoeffizienten von $\alpha_a = (4.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Abbildung 6.4.10). Alle Ergebnisse sind in Tabelle 6.4.3 zusammengefasst.

⁶⁷ Donner et al. haben kürzlich einen Algorithmus vorgestellt, der eine Rekonstruktion des vertikalen Spannungsprofils aus Streudaten der vertikalen Richtung ermöglicht [Vartanyants 2000].

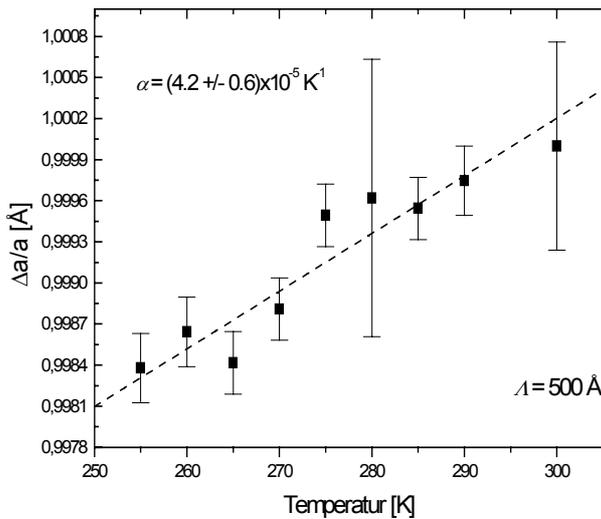


Abbildung 6.4.10: Thermische Expansion innerhalb der Filmebene einer 100 nm BST Schicht. Der lineare Expansionskoeffizient ist im Vergleich zur 50 nm Schicht um einen Faktor Vier größer. Die Messungen wurden bei einer Streutiefe von 500 Å am Messplatz D4 durchgeführt.

	α_a [10^{-5} K^{-1}]		α_c [10^{-5} K^{-1}]	
d = 50 nm	1.04 ± 0.07	(270 K ≤ T ≤ 460 K)	1.00 ± 0.18	(240 K ≤ T ≤ 300 K)
	0.6 ± 0.1	(105.5 K ≤ T ≤ 240 K)		
d = 150 nm	4.2 ± 0.6	(255 K ≤ T ≤ 300 K)	-	-

Tabelle 6.4. 3: Lineare thermische Expansionskoeffizienten für dünne $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Schichten innerhalb der Filmebene (α_a) und in Wachstumsrichtung (α_c)

6.4.3. Diskussion

Die vorliegenden Daten zeigen klar, dass die untersuchten $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Filme (trotz einer nominellen Curie-Temperatur von $T_C = 254 \text{ K}$ für Volumenkristalle) bei Raumtemperatur bis zu einer Dicke von 100 nm in der tetragonalen, i.e. ferroelektrischen Phase vorliegen. Als tetragonale Achse ist die Wachstumsrichtung des Films (senkrecht zur Probenoberfläche) ausgezeichnet. Im Gegensatz zu der üblicherweise beobachteten Tendenz in dünnen ferroelektrischen Systemen nimmt die tetragonale Verzerrung und somit die Polarisierung des Ferroelektrikums mit abnehmender Filmdicke zu. Damit korreliert eine abnehmende Oberflächenrauigkeit. Analog zu den Ergebnissen an ferroelektrischen SBT Oberflächen lassen sich also auch hier morphologische Effekte mit der Polarisierung des Films assoziieren⁶⁸.

Der Effekt der induzierten Ferroelektrizität ist aus der Literatur bereits bekannt und wird auf laterale Verspannungen des Films zurückgeführt, die durch das Substrat an der Filmgrenzfläche induziert werden [Kim 1998] [Abe 1995]. Die primäre Dominanz von *c*-Domänen wird von *Kim et al.* am

⁶⁸ Es ist ebenso denkbar, dass aufgrund des epitaktischen Wachstums kinetische Aufrauung einen Beitrag zur schichtdickenabhängigen Rauigkeit liefert.

Beispiel 500 nm dicker BaTiO₃-Filmen auf MgO-Substrat mit dem Vorhandensein starker Druckspannungen bei Durchlaufen des Phasenübergangs und einer damit verbundenen favorisierten Nukleation von Domänen in Wachstumsrichtung zurückgeführt [Kim 1998].

Eine allgemeine thermodynamische Beschreibung, die gerade mechanische Randbedingungen in epitaktischen, ferroelektrischen Filmen berücksichtigt, wurde von *Pertsev et al.* entwickelt [Pertsev 1998] [Koukhar 2001]. Das 2-dimensionale ‚Klemmen‘ eines kubischen Films durch ein kubisches Substrat führt demnach –unter Vernachlässigung weiterer finite-size-Effekte wie Depolarisierungsfelder- zu einer Erhöhung der Curie-Temperatur, sowie zu einer Änderung der Ordnung des Films. Die Symmetrie des Films wird von kubisch nach tetragonal erniedrigt, und der Phasenübergang ändert sich teilweise von erster Ordnung nach zweiter Ordnung. Abbildung 6.4.11 zeigt ein für BaTiO₃-Filme berechnetes Phasendiagramm als Funktion der durch das Substrat vorgegebenen Fehlpassungs-Dehnung $S_m = (b - a_0)/b$ (b : Gitterkonstante des Substrats; a_0 : Gitterkonstante des frei stehenden Films). Demnach kann eine reine c -Phase (i.e. eine stabile ferroelektrische Phase mit ausschließlicher c -Domänen Orientierung) für negative Grenzflächen-Dehnungen, d.h. für Grenzflächen unter Druckspannung nukleiert werden.

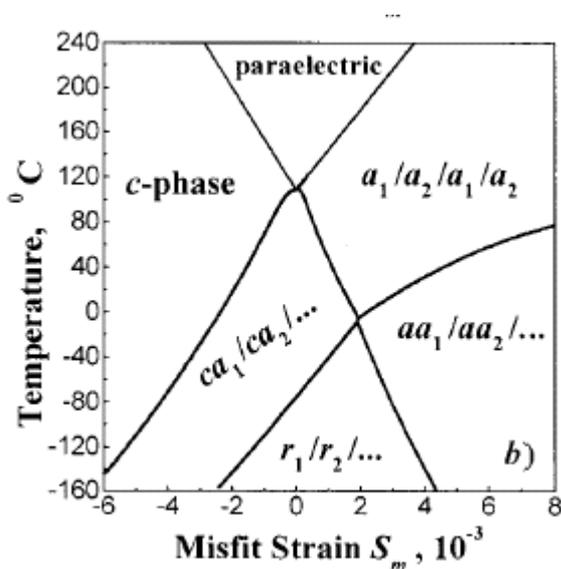


Abbildung 6.4.11: Phasendiagramm für epitaktische BaTiO₃-Filme unter verschiedenen Fehlpassungsdehnungen (engl. ‚misfit-strain‘), die durch kubische Substrate generiert werden (aus [Koukhar 2001]). Die tetragonalen Phasen sind die „ c -phase“ und „ $a_1/a_2/a_1/a_2$ “ mit Polarisierung entlang der c -Achse bzw. alternierend entlang der a_1 und a_2 -Achse (Verzwilligung). Die orthorhombischen Phasen „ ca_1/ca_2 “ und „ aa_1/aa_2 “ zeichnen sich durch eine verschwindende Polarisationskomponente entlang einer Raumrichtung aus, während die rhomboedrische Phase „ r_1/r_2 “ willkürlich orientierte Polarisierung hervorbringen kann.

In diesem Bild lässt sich auch im vorliegenden Fall die Ausbildung der ferroelektrischen c -Phase verstehen⁶⁹: Bei Raumtemperatur ist im Idealfall die Gitterkonstante des frei stehenden Films durch die Vegardsche Regel mit $a_{BST} = 3.955 \text{ \AA}$ gegeben. Mit $a_{SrTiO_3} = 3.905 \text{ \AA}$ erhält man $S_m = -0.012$, d.h. eine intrinsische negative Fehlpassungs-Dehnung. Da alle gefundenen thermischen Expansionskoeffizienten mindestens größer oder gleich dem Ausdehnungskoeffizienten des Substrates sind ($\alpha_{SrTiO_3} = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), bleibt die Negativität der Dehnung S_m auch während des Wachstumsprozesses und dem anschließenden Abkühlen erhalten. Das führt zur Präsenz von kompressiven Spannungen bei Erreichen des Phasenübergangs und somit zur *Nukleation* der c -Phase. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es zusätzlich zur vermehrten Ausbildung von Versetzungen (engl. ‚misfit-Dislocations‘), die mit einem Abbau der in-plane-Verspannungen des Filmes verbunden

⁶⁹ Aufgrund der strukturellen und gitterdynamischen Ähnlichkeit von BST und BaTiO₃ wird der Einfluss einer zunehmenden SrTiO₃-Konzentration in der BaTiO₃-Phase als klein eingeschätzt.

sind [Canedy 2000]. Im Falle der 150 nm Schicht ist das System trotz maximaler Dehnung des Films an der Grenzfläche vollständig in die kubische, paraelektrische Phase relaxiert, was die im Vergleich zu den anderen Filmen geringere radiale Halbwertsbreite der in-plane-Bragg-Reflexe, sowie die in der diffusen Streuung beobachtete Absenz vertikaler Grenzflächenkorrelationen erklärt. Das Einführen von Volumendefekten steht offenbar auch in Verbindung mit der aus den Reflektivitätsdaten ersichtlichen Reduzierung der elektronischen Dichte des 150 nm Films um nahezu 20 %.

Ein weiterer Relaxationseffekt zum Abbau elastischer Verspannungen könnte das Ausbilden von 90°-Domänen in Grenzflächennähe sein, da diese gerade die Dissipation elastischer Energien an Domänenwänden ermöglichen (vgl. Kap. 3). Dickere Filme erlauben dabei verstärkte elastische Relaxation der Grenzflächen und somit eine zunehmende Ausbildung von 90°-Domänen. Da insbesondere 90°-Domänen in kubischen Systemen mit Verzwilligungs- und Korrugationseffekten in Verbindung gebracht werden [Speck 1994a] [Speck 1994b], würde diese Annahme sowohl die Notwendigkeit einer dichterereduzierten Oberflächenschicht, sowie die mit der Filmdicke zunehmende Rauigkeit dieser Schicht erklären. Das ist in Übereinstimmung mit AFM-Messungen von *Takashige et al.*, in denen die Morphologie freier BaTiO₃-Filme auf die Präsenz von 90°-Domänen zurückgeführt wird [Takashige 1997]. Die Dicke der (aus den Reflektivitätsdaten gewonnenen) in Frage kommenden Schichten liegt mit 10 – 20 Å allerdings unterhalb der in den vorliegenden Beugungsexperimenten verwendeten Auflösung, weshalb diese These innerhalb der vorliegenden Arbeit (z. B. durch Identifikation von *c*-Phasen in der Filmebene) nicht weiter verifiziert werden kann.

Da im Volumen des Films ausschließlich *c*-orientierte Domänen beobachtbar sind, müssen dort im Gleichgewichtszustand primär 180°-Domänenwände präsent sein. Die starke einachsigerichteten (tetragonalen) Verspannung verhindert die Ausbildung von Versetzungen in Wachstumsrichtung, was zu einer geringen Mosaizität der Netzebenen parallel zur Substratoberfläche führt. Die vergrößerte Mosaizität von Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche könnte sich demnach auf das Ausbilden von Versetzungen innerhalb der Filmebene (z. B. in Form von Verzwilligungen) zurückführen lassen (siehe Ausblick).

Ein im Rahmen der obigen phänomenologischen thermodynamischen Beschreibung nicht erklärbares Phänomen stellt die Stabilität der *c*-Phase des 10 nm dünnen Films dar. Bei Raumtemperatur induziert die positive Fehlpassungsdehnung der Grenzfläche ($S_m > 0$) starke Zugspannungen, was eine Stabilisierung der *c*-Phase verbietet. Es liegt daher nahe, alternative Effekte zur Stabilisierung der *c*-Phase in Betracht zu ziehen. Eine Möglichkeit liegt in der elektromechanischen Rückkopplung der induzierten Polarisierung in Form von vertikaler Zugspannung. An der geklemmten Grenzfläche werden dadurch kompressive Verspannungen generiert, die zusätzlich zu den fehlpassungsinduzierten Spannungen auftreten und einen elastischen Gleichgewichtszustand ausbilden. Die Stärke des elektromechanischen Effekts skaliert mit der Stärke der Polarisierung und führt im Fall starker tetragonaler Verzerrung (i.e. bei dünnen Filmen) aufgrund des entgegengesetzten Vorzeichens von elektromechanischer Druckspannung und fehlpassungsinduzierter Zugspannung zur Ausbildung eines *spannungsarmen* elastischen Gleichgewichtszustandes, in dem eine stabile *c*-Phase erlaubt ist. Das wird durch die Beobachtung unterstützt, dass im 10 nm Film trotz großer positiver Fehlpassungsdehnung nur eine geringe in-plane Verspannung aufgebaut wird. Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich das Vorzeichen der Fehlpassungsdehnung, was (aufgrund der nun gleichen

Vorzeichen der Effekte) zunächst zu einer Vergrößerung des Netto-Spannungszustandes führt, bis durch den sukzessiven Einbau von Defekten eine vollständige kubische Relaxierung und somit erneut ein spannungsarmer Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Die elektromechanische Kopplung der Polarisierung an den Verspannungszustand führt folglich mit zunehmender Schichtdicke zu einem nicht-monotonen Verhalten des Verspannungszustands innerhalb der Filmebene. Mit steigender Filmdicke bildet sich ein lokales Maximum der in-plane Verspannung aus, was im Experiment anhand der radialen Verbreiterung der in-plane Bragg-Reflexe beobachtet werden kann. Es muss angemerkt werden, dass diese Resultate nicht in Einklang sind mit Ergebnissen von *Canedy et al.*, die für $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ -Filme auf LSAT-Substrat⁷⁰ im Bereich von 30 nm bis 325 nm eine monotone Abnahme der in-plane Verspannungen beobachten [Canedy 2000]. Allerdings ist es möglich, dass für diese Filmdicken der ‚finite-size‘ - Effekt der elektromechanischen Rückkopplung bereits unterdrückt ist.

Eine weitere Bemerkung muss im Hinblick auf Messungen von *Chang et al.* gemacht werden, die für 500 nm $\text{B}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{T}$ -Filme eine im Vergleich zum Volumenkristall vergrößerte Gitterkonstante finden und das auf den Einbau von Sauerstoff-Leerstellen während des Wachstumsprozesses zurückführen. Die hier untersuchten BST-Filme zeigen bis zu einer Schichtdicke von 50 nm volle Übereinstimmung mit den nach der Vegardschen Regel erwarteten Gitterkonstanten für Volumenkristalle.

⁷⁰ 0.29(LaAlO₃):0.35(Sr₂TaAlO₆) (LSAT)

7. Ausblick

Die hier vorgestellten Ergebnisse der Untersuchungen an polykristallinen SBT-Filmen (in externen elektrischen Feldern und als Funktion der Temperatur) und an einkristallinen BST-Filmen (unter Variation der mechanischen Randbedingungen) motivieren eine Reihe von weiterführenden Experimenten, die auf ein fundamentaleres Verständnis der Dynamik und Stabilisierung ferroelektrischer Domänen abzielen.

Der in polykristallinen SBT-Filmen gefundene Einfluss externer elektrischer Felder auf die Morphologie der freien und vergrabenen Grenzfläche wirft die Frage auf, inwieweit davon die Funktionalität ferroelektrischer Filme betroffen ist. Es ist bekannt, dass die *statische* Realstruktur von Grenzflächen alle wichtigen Kenngrößen ferroelektrischer Dünnschichtsysteme wesentlich beeinflussen kann (vgl. Kap. 3, 4 und 5). Das legt die Erwartung nahe, *dynamische* Grenzflächenstrukturen mit Änderungen in den funktionalen Eigenschaften wie Polarisierbarkeit, Leckstromdichte oder dielektrischen Response korrelieren zu können. Bislang wurde dieser Aspekt in der Literatur vollständig vernachlässigt⁷¹. Ein möglicher Ansatzpunkt ist beispielsweise in der nahezu ermüdungsfreien Polarisierbarkeit dünner SBT-Filme zu vermuten. Zwar ist dieses Phänomen im Volumenkristall durch die relativ schwache Bindung potentieller, geladener Defekte in Verbindung mit einer geringen Defektdichte gut verstanden (vgl. Kap. 4.2), die exakte Rolle der Grenzfläche ist allerdings unklar. Wesentlich könnte hier die im Rahmen dieser Arbeit erstmals diskutierte sukzessive Immobilisierung von grenzflächennahen Domänen sein, die eine effektive Passivierung der Grenzflächen hinsichtlich der Erzeugung von geladenen Defekten verursacht und somit für volumenähnliche Verhältnisse bezüglich des Schaltverhaltens innerhalb des Films führen kann.

Es wird daher vorgeschlagen, in einer Weiterentwicklung der hier vorgestellten Experimente eine elektrische und dielektrische Charakterisierung dünner ferroelektrischer Filme mit einer *in-situ* Röntgencharakterisierung der Grenzflächen zu koppeln. Dazu wird im einfachsten Szenario eine Deckel-Elektrode auf den Film aufgebracht und (analog zur unteren Elektrode) mit Leitsilber-Epoxydharz kontaktiert. Die Charakterisierung der vergrabenen Grenzschichten erfolgt (bei hinreichend dünnen Deckel-Elektroden) mit Hilfe von Röntgenreflektivität, während die Filme über die kontaktierten Elektroden elektrisch manipuliert oder charakterisiert werden können⁷². Dabei besteht die experimentelle Schwierigkeit primär in der Herstellung großflächiger Deckel-Elektroden, wie sie im Fall von Reflektivitätsmessungen wegen der vollständigen Probenausleuchtung notwendig sind. Aufgrund der lateralen Dichteinhomogenität der SBT-Filme konnten kurzschlussfreie Deckelelektroden bislang nur bis zu einer Größe von etwa 10^{-3} cm^2 hergestellt werden [Aspelmeyer 2001] [Bauer 2001], was im Vergleich zu den hier untersuchten Proben einer Reduzierung des

⁷¹ Ein Grund dafür liegt mit Sicherheit in der mangelnden experimentellen Zugänglichkeit der vergrabenen Grenzfläche unter *in-situ* Bedingungen.

⁷² Im Rahmen einer Zulassungsarbeit wurde bereits eine modifizierte Brückenschaltung (*Sawyer-Tower-Schaltung*) zur dielektrischen Charakterisierung dünner ferroelektrischer Filme aufgebaut und getestet [Bauer 2001].

Streuolumens um etwa drei Größenordnungen entspricht. Die damit verbundene Intensitätseinbuße kann durch die Verlagerung der Synchrotron-Experimente von einem Messplatz am Ablenkmagneten zu einem Undulator-Strahlrohr kompensiert werden. Um die Konsistenz mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Rauigkeitsmodell zu optimieren, liegt eine weitere experimentelle Verbesserung darin, zur Verwendung einkristalliner SBT-Filme überzugehen.

In diesem Setup könnte neben der oben bereits angesprochenen ‚Ermüdungs‘-Problematik auch geklärt werden, ob die von *Zafar et al.* berichtete zeitabhängige Zunahme der Leckstromdichte dünner BST-Filme in schwachen externen Feldern mit einer Änderung der Grenzflächenstruktur gekoppelt ist. *Zafar et al.* führen diesen Effekt zwar auf die Drift von mobilen Sauerstoff-Leerstellen zurück [Zafar 1999]; dieses Modell ist allerdings im Rahmen der heutigen experimentellen Möglichkeiten nicht direkt verifizierbar⁷³. Eine alternative Erklärung könnte in Verbindung stehen mit der beobachteten Umorientierung ferroelektrischer Domänen in der Absenz externer Felder auf Zeitskalen mehrerer Stunden (Kap. 6.3.4). Die Ursache für zeitabhängige Phänomene liegt demnach in der metastabilen Natur der Domänenkonfiguration, deren Umorientierung eine Änderung der Grenzflächenstruktur und somit der (ferro-)elektrischen Eigenschaften zur Folge hat. Ein entsprechendes Experiment zur Überprüfung dieser These würde den zeitabhängigen Verlauf der Grenzflächenstrukturen für verschiedene externe Felder und Temperaturen beinhalten und könnte ein neues Licht auf die Interpretation der Phänomenologie von Realstruktureinflüssen in ferroelektrischen Filmen werfen.

Die Stabilisierung der Ferroelektrizität in den untersuchten dünnen, epitaktischen BST-Filmen führt auf weitere Fragen hinsichtlich der exakten Rolle der Grenzfläche. Die in der Literatur diskutierten Einflüsse mechanischer Randbedingungen auf das Phasendiagramm des Films reichen nicht aus, um die vorgestellten Ergebnisse zu erklären (vgl. Kap. 6.4). Für eine vollständige Beschreibung ist es langfristig nötig, die strukturellen Charakteristika mit dem Ordnungsparameterprofil (d.h. dem Polarisationsprofil) des Films senkrecht zur Oberfläche zu verbinden. Vielversprechend sind in dieser Hinsicht weiterführende Röntgenmessungen in koplanarer Beugungsgeometrie⁷⁴, aus denen das vertikale Verzerrungsprofil eines epitaktischen Films mit Hilfe eines rekursiven Algorithmus zur Bestimmung der Streuphase vollständig bestimmt werden kann [Vartanyants 2000]. Unter zusätzlicher Ausnutzung anomaler Dispersionseffekte in der Nähe von elementspezifischen Absorptionskanten sollte es dann möglich sein, das Polarisationsprofil des Films zu extrahieren [Amir 2001]. Die Interferenz zwischen Bragg-Streuung von Film- und Substrat-Netzebenen erlaubt es darüber hinaus, Änderungen der Grenzflächenstruktur (z. B. in externen Feldern oder bei Annäherung an den Phasenübergang) mit in vertikaler Richtung atomarer Auflösung zu untersuchen [Robinson 1988]. Es könnte so beispielsweise auch möglich sein, den in der Literatur augenblicklich diskutierten

⁷³ Von *Scott* wurde vorgeschlagen, die Konzentration von Sauerstoff-Leerstellen indirekt über die starke Lokalisierung von Polaronen in der Umgebung von Sauerstoff-Leerstellen mittels Polaronen-Absorptionsspektroskopie zu bestimmen [Scott 2001]. Eine experimentelle Umsetzung ist dem Autor nicht bekannt.

⁷⁴ Genauer gesagt handelt es sich um die Messung von „Crystal-Truncation-Rod“-Profilen entlang der Wachstumsrichtung des Films (siehe [Robinson 1986] und Kap. 6.4).

Einfluss der Oberflächenterminierung auf die Stabilisierung von Domänenstrukturen zu quantifizieren [Jiang 2001].

Abschließend sei auf eine erst kürzlich von *Meyer und Vanderbilt* veröffentlichte *ab-initio* Simulation der Oberflächenkorrugation freier (001)-Oberflächen von BaTiO_3 und PbTiO_3 Kristallen in externen Feldern verwiesen [Meyer 2001]. Mit Hilfe des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen experimentellen Aufbaus ist eine Überprüfung dieses Modells ohne Umstände möglich.

Literaturverzeichnis

- [Abe 1995] K. Abe, S. Komatsu, J. Appl. Phys. **77**, 6461 (1995)
- [Al-Shareef 1994] H. N. Al-Shareef et al., J. Mater. Res. **9**, 2968 (1994)
- [Al-Shareef 1996] H. N. Al-Shareef, D. Dimos, T. J. Boyle, W. L. Warren, B. A. Tuttle, Appl.Phys.Lett.**68**, 690 (1996)
- [Als-Nielsen 1986] J. Als-Nielsen, in: Structure and Dynamics of Surfaces, Eds. W. Schommers, P. v. Blanckenhagen, "Topics in Current Physics" **2**, Springer, 1986
- [Als-Nielsen 1986] J. Als-Nielsen, Physica **A140**, 376 (1986)
- [Amanuma 1995] K. Amanuma, T. Hase, Y. Miyasaka, Appl. Phys. Lett. **66**, 221 (1995)
- [Amir 2001] F. Amir, W. Donner, M. Aspelmeyer, U. Klemradt, B. Noheda, X. X. Xi, wird veröffentlicht
- [APS 2001] M. J. Higgins (NEC), private communication, March Meeting der American Physical Society, Seattle (2001)
- [Arlt 1991] Arlt et al., J. Appl. Phys. **70**, 2283 (1991)
- [Arlt 1993] Arlt, Robels, Integ. Ferroelect. **3**, 247 (1993)
- [Aspelmeyer 1998] M. Aspelmeyer, *Oberflächenphänomene der martensitischen Phasenumwandlung in Ni_{0.63}Al_{0.37} mittels Synchrotronstrahlung unter streifendem Einfall und LASER-Beugung*, Diplomarbeit der Sektion Physik, LMU München (1998)
- [Aspelmeyer 1999] M. Aspelmeyer, U. Klemradt, H. Abe, S. C. Moss, J. Peisl, Mat. Sci. Eng. A273-275, 286 (1999)
- [Aspelmeyer 2000] M. Aspelmeyer, U. Klemradt, W. Hartner, interner Patentantrag, Infineon Technologies AG
- [Atsuki 1995] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, K. Ogi, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5096 (1995)
- [Attocube 1] nähere Informationen unter: Attocube Systems AG, Gründerzentrum der LMU, Schellingstraße 4/IV, 80799 München, info@attocube.com
- [Attocube 2] R. J. Warburton, C. Schäflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, Nature **405**, 926 (2000)
- [Auciello 1998] O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh, Phys. Today **51**, 22 (1998)
- [Aurivillius 1949] B. Aurivillius, Ark. Kemi **1**, 463 (1949)
- [Axe 1981] J. D. Axe, in: R. G. Lerner, G. L. Trigg (Hrsg.), *Encyclopedia of Physics*, Addison-Wesely, pp. 305 (1981)
- [Ballaiche 1998] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **81**, 1318 (1998)
- [Batra 1972] I. P. Batra, B. D. Silverman, Sol. St. Commun. **11**, 291 (1972)
- [Bauer 2002] M. Bauer, Zulassungsarbeit Sektion Physik der LMU München, vorr. 2002
- [Beckmann 1963] P. Beckmann, A. Spizzichino; *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*, Pergamon, New York (1963)
- [Benguigui 1976] L. Benguigui, K. Bethe, J. Appl. Phys. **47**, 2787 (1976)
- [Bihari 1994] B. Bihari, J. Kumar, G. T. Stauf, P. C. van Buskirk, C. S. Hwang, J. Appl. Phys. **76**, 1169 (1994)

- [Bilodeau 1997] S. M. Bilodeau, R. Carl, P. Van Buskirk, J. Ward, *Solid State Tech.* July 1997, 235 (1997)
- [Binder 1981] K. Binder, *Ferroelectrics* **35**, 99 (1981)
- [Binney 1993] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York (1993)²
- [Blom 1994] P. W. M. Blom, R. M. Wolf, J. F. M. Cillesen, M. P. C. M. Krijn, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2107 (1994)
- [Born 1993] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford (1993)
- [Braslau 1988] A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**(5), 2457 (1988)
- [Brown 1999] G. W. Brown, M. E. Hawley, C. D. Theis, J. Yeh, D. G. Schlom, *Thin Solid Films* **357**, 13 (1999)
- [Bu 1999] S. D. Bu, B. H. Park, B. S. Kang, S. H. Kang, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1155 (1999)
- [Canedy 2000] C. L. Canedy, H. Li, S. P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A. L. Roytburd, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1695 (2000)
- [Cardona 1998] M. Cardona et al., *Solid State Commun.* **66**, 1225 (1998)
- [Carroll 1993] K. R. Carroll, J. M. Pond, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, R. E. Leuchtner, K. S. Grabowski, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1845 (1993)
- [Chamberlain 1984] R. V. Chamberlain, G. Mozurkewich, R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 867 (1984)
- [Chang 1999] W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1033 (1999)
- [Chen 1989] T. Chen, J. F. Scott, *Phys. Rev.* **40**, 8978 (1989)
- [Chen 1997] T. C. Chen, T. K. Li, X. B. Zhang, S. B. Desu, *J. Mater. Res.* **12**, 1569 (1997)
- [Chen 1999] C. L. Chen, H. H. Feng, Z. Zhang, A. Brazdeikis, Z. J. Huang, W. K. Chu, C. W. Chu, F. A. Miranda, F. W. Van Keuls, R. R. Romanofsky, Y. Liou, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 412 (1999)
- [Cheng 1996] H. F. Cheng, *J. Appl. Phys.* **79**, 7965 (1996)
- [Chrisey 1994] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, p. 398 (1994)
- [Chu 1998] C. M. Chu, P. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1241 (1998)
- [Cohen 2000] R. E. Cohen, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 139 (2000)
- [Dat 1995] Dat et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 572 (1995)
- [Davis 1953] L. Davis, Jr., L. G. Rubin, *J. Appl. Phys.* **24**, 1194 (1953)
- [de Araujo 1995] C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiario, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, *Nature* **374**, 627 (1995)
- [deBoer 1994] D. K. G. de Boer, *Phys. Rev. B* **49**, 5817 (1994)
- [deBoer 1995] D. K. G. de Boer, *Phys. Rev. B* **51**, 5297 (1995)
- [Dediu 1996] V. Dediu et al., *Phys. Rev. B* **54**, 1564 (1996)
- [deJeu 1996] W. H. de Jeu, J. D. Shindler, E. A. L. Mol, *J. Appl. Cryst.* **29**, 511 (1996)

- [Desu 1990] S. B. Desu, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **200**, 199 (1990)
- [Desu 1993] S. B. Desu, J. Electrochem. Soc. **140**, 2981 (1993)
- [Desu 1994] S. B. Desu, Phys. Stat. Sol. A **141**, 119 (1994)
- [Desu 1996] S. B. Desu, D. P. Vijay, X. Zhang, B.-P. He, Appl. Phys. Lett. **69**, 1719 (1996)
- [Devonshire 1949] A. F. Devonshire, Phil. Mag. **740**, 1040 (1949)
- [Devonshire 1951] A. F. Devonshire, Phil. Mag. **742**, 1065 (1951)
- [Dietrich 1983] S. Dietrich, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **51**, 1469 (1983)
- [Dietrich 1984] S. Dietrich, H. Wagner, Z. Phys. B **56**, 207 (1984)
- [Dietrich 1995] S. Dietrich, A. Haase, Phys. Rep. **260**, 1 (1995)
- [Dimos 1994] D. Dimos et al., J. Appl. Phys. **76**, 4305 (1994)
- [Dimos 1996] D. Dimos, H. N. Al-Shareef, W. L. Warren, and B. A. Tuttle, J. Appl. Phys. **80**, 1682 (1996)
- [Dosch 1992] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 126, Springer Verlag, Heidelberg (1992)
- [Duiker 1990] Duiker et al., J. Appl. Phys. **68**, 5783 (1990)
- [Errandonea 1980] G. Errandonea, Phys. Rev. B **21**, 5221 (1980)
- [Filippetti 2001] Alessio Filippetti, UC Santa Barbara, private communication
- [Findikoglu 1995] A.T. Findikoglu, Q. X. Jia, I. H. Campbell, X. D. Wu, D. Reagor, C. B. Mombourquette, D. McMurry, Appl. Phys. Lett. **66**, 3674 (1995)
- [Fromm 1999] M. Fromm, U. Klemradt, G. Landmesser, J. Peisl, Mat. Sci. Eng. A **273-275**, 291-295 (1999)
- [Fromm 1999] M. Fromm, *Untersuchung der martensitischen Phasenumwandlung in $Ni_{62.5}Al_{37.5}$ und Ni_2MnGa mit oberflächenempfindlichen Röntgenstreuungsmethoden*, Dissertation der LMU München (1999)
- [Gao 1999] H.-J. Gao, C. L. Chen, B. Rafferty, S. J. Pennycook, G. P. Luo, C. W. Chu, Appl. Phys. Lett. **75**, 2542 (1999)
- [Garoff 1989] S. Garoff, E. B. Sirota, S. K. Sinha, H. B. Stanley, J. Chem. Phys. **90**, 7505 (1989)
- [Ghosez 2000a] P. Ghosez, K. Rabe, in: *Proceedings of the 2000 Aspen Workshop on Fundamental Physics of Ferroelectrics* (2000); auch: Cond-mat/0004464
- [Ghosez 2000b] P. Ghosez, K. M. Rabe, Appl. Phys. Lett. **76**, 2767 (2000)
- [Gibaud 1993] A. Gibaud, G. Vignaud, S. K. Sinha, Acta Cryst. **A49**, 642 (1993)
- [Gruverman 1997] A. Gruverman, H. Tokumoto, A. S. Prakash, S. Aggarwal, B. Yang, M. Wuttig, R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. **71**, 3492 (1997)
- [Gruverman 1998] A. Gruverman, Y. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L939 (1998)
- [Gruverman 2000] A. Gruverman, A. Pignolet, K. M. Satyalakshmi, M. Alexe, N. D. Zakharov, D. Hesse, Appl. Phys. Lett. **76**, 106 (2000)
- [Hartner 2000] W. Hartner, private Mitteilung
- [Hase 1997] Hase, Integr. Ferroelectrics **16**, 29 (1997)
- [Hellwege 1981] K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, *Ferroelectrics and Related Substances A: Oxides*, Springer, Heidelberg, p. 540 (1981²)

- [Henke 1993] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, *Atomic Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993)
- [Hintermaier 1998] F. Hintermaier, B. Hendrix, D. Desrochers, J. Roeder, T. Baum, P. van Buskirk, D. Bolten, M. Grossmann, O. Lohse, M. Schumacher, R. Waser, H. Cerva, C. Dehm, E. Fritsch, W. Hönlein, C. Mazuré, N. Nagel, P. Thwaite and H. Wendt, *Integrated Ferroelectrics* **21**, 367 (1998)
- [Hippel 1950] A. von Hippel, *Rev. Mod Phys.* **22**, 221 (1950)
- [Hoffmann 1998] S. Hoffmann, R. Waser, *J. Phys. IV France* **8**, Pr9-221 (1998)
- [Holý 1993] V. Holý, J. Kuběna, I. Ohlídal, K. Lischka, W. Plotz, *Phys. Rev. B* **47**, 15896 (1993)
- [Holý 1994] V. Holý, T. Baumbach, *Phys. Rev. B* **49**, 10668 (1994)
- [Holý 1999] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 149, Springer Verlag, Heidelberg (1999)
- [Horikawa 1993] T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato, M. Nunoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4126 (1993)
- [Hüppauff 1993] M. Hüppauff, *Charakterisierung von dünnen Schichten und von Gläsern mit Röntgenreflexion und Röntgenfluoreszenzanalyse bei streifendem Einfall*, Jül-Report, Jül-2730, und Dissertation RWTH Aachen (1993)
- [Hwang 1998] C. S. Hwang, *Mat. Sci. Eng.* **B56**, 178 (1998)
- [Izuha 1997] M. Izuha, K. Abe, N. Fukushima, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 5866 (1997)
- [James 1982] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Woodbridge (1982)
- [Jiang 2001] J. C. Jiang, Y. Lin, C. L. Chen, C. W. Chu, E. I. Meletis, eingereicht bei *Phys. Rev. Lett.*
- [Jona 1993] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover Publications, New York (1993)
- [Jun 2000] S. Jun, Y. K. Kim, J. Lee, *Surf. Coat. Tech.* **131**, 553 (2000)
- [Kanashima 1999] T. Kanashima, M. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 2044 (1999)
- [Kanata 1987] T. Kanata, T. Yoshikawa, K. Kubita, *Solid State Commun.* **62**, 765 (1987)
- [Kang 1995] Y. M. Kang, J. K. Ku, S. Baik, *J. Appl. Phys.* **78**, 2601 (1995)
- [Kang 1999] B. S. Kang, B. H. Park, S. D. Bu, S. H. Kang, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2644 (1999)
- [Kholkin 1996] A. L. Kholkin, E. Colla, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2577 (1996)
- [Kholkin 1997] A. L. Kholkin, K. G. Brooks, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2044 (1997)
- [Kiessig 1931] H. Kiessig, *Annalen der Physik* **10**, 769 (1931)
- [Kim 1994] T. S. Kim, C. H. Kim, *J. Appl. Phys.* **75**, 7998 (1994)
- [Kington 1991] A. I. Kington, E. R. Myers, B. A. Tuttle (Hrsg.), *Ferroelectric Thin Films II*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh 1991, Vol. 243

- [Kington 1996] A. I. Kington, S. K. Streiffer, C. Basceri, R. Summerfelt, *Mater. Res. Bull.* **21**, 46 (1996)
- [Kinoshita 1976] K. Kinoshita, A. Yamaji, *J. Appl. Phys.* **47**, 371 (1976)
- [Kittel 1996] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley & Sons, New York (1996)⁷
- [Klemradt 1994] U. Klemradt, *Charakterisierung epitaktischer GaAs / AlGaAs-Schichtsysteme mittels Streuung harter Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall sowie Röntgenbeugung*, Jül-Report, Jül-2894, und Dissertation RWTH Aachen (1994)
- [Klemradt 1998] U. Klemradt, M. Fromm, G. Landmesser, H. Amschler, J. Peisl, *Physica B* **248**, 83-89 (1998)
- [Klemradt 2001a] U. Klemradt, Habilitationsschrift der LMU München (2001)
- [Klemradt 2001b] U. Klemradt, M. Aspelmeyer, S. C. Moss, wird eingereicht bei *Phys.Rev.*
- [Kojima 1999] S. Kojima, I. Saitho, *Physica B* **263**, 653 (1999)
- [Komiya 1997] H. Komiya, *IEEE Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers*, IEEE, Piscataway, NJ (1997)
- [Kondo 1992] I. Kondo, T. Yoneyama, O. Takenaka, A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3456
- [Koukhar 2001] V. G. Koukhar, N. A. Pertsev, R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 530 (2001)
- [Kretschmer 1979] R. Kretschmer, K. Binder, *Phys. Rev. B* **20**, 1065 (1979)
- [Krug 1991] J. Krug und H. Spohn, in: *Solids Far From Equilibrium: Growth, Morphology and Defects*, Kap.6, Hrsg. C. Godrèche, Cambridge University Press (1991)
- [Krug 1997] J. Krug, *Adv. Phys.* **46**, 139 (1997)
- [Kudzin 1975] Kudzin, *Sov.Phys.Solid St.* **16**, 1589 (1975)
- [Landau 1937] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937)
- [Larsen 1994] P. K. Larsen, J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven, *J. Appl. Phys.* **76**, 2405 (1994)
- [Lemanov 1996] V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, P. P. Syrnikov, E. A. Tarakanov, *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996)
- [Lettieri 1998] J. Lettieri, Y. Jia, M. Urbanik, C. I. Weber, J.-P.- Maria, D. G. Schlom, H. Li, R. Ramesh, R. Uecker, P. Reiche, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2923 (1998)
- [Li 1996] Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 616 (1996)
- [Li 1998] J.-F. Li, D. Viehland, D. A. Payne, *J. Kor. Phys. Soc.* **32**, S1311 (1998)
- [Li 2000] A. Li, D. Wu, H. Ling, T. Yu, M. Wang, X. Yin, Z. Liu, N. Ming, *Thin Solid Films* **375**, 215 (2000)
- [Li 2001] A. Li, H. Ling, D. Wu, T. Yu, M. Wang, X. Yin, Z. Liu, N. Ming, *Applied Surface Science* **173**, 307 (2001)
- [Lines 1977] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977)
- [Liu 1999] J. S. Liu, G. J. Shen, Y. N. Wang, P. Li, Z. G. Zhang, X. B. Chen, F. Yan, H. M. Shen, J. S. Zhu, *Ferroelectrics* **221**, 97 (1999)
- [Lohkamper 1990] Lohkamper et al., *J. Appl. Phys.* **68**, 4220 (1990)

- [López 2000] L. L. López, J. Portelles, J. M. Siqueiros, G. A. Hirata, J. McKittrick, *Thin Solid Films* **373**, 49 (2000)
- [Lu 1996] X. M. Lu, J. S. Zhu, P. Li, Y. N. Wang, *Mater. Res. Soc. Symp.* 397, **41** (1996)
- [Lu 2000] X. M. Lu, J. S. Zhu, Z. G. Li, X. S. Xu, Y. N. Wang, *Thin Solid Films* **375**, 15 (2000)
- [Maeder 1995] T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, N. Setter, *Microelectron. Eng.* **29**, 177 (1995)
- [McNeal 1998] M. P. McNeal, S. J. Jang, R. E. Newnham, *J. Appl. Phys.* **83**, 3288 (1998)
- [Meyer 2001] B. Meyer, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **63**, 205426 (2001)
- [Mihara 1994] Mihara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5281 (1994)
- [Miura 1998] Miura et al., *Jpn. J. Appl. Phys., Part1* **37**, 2554 (1998)
- [Miyasaka 1991] Y. Miyasaka, S. Matsubara, in: *Proceedings of the 7th International Symposium on Application of Ferroelectrics, 1990* (IEEE, Piscataway, NJ), p. 121 (1991)
- [Moon 1999] S. E. Moon, T. K. Song, S. B. Back, S.-I. Kwun, J.-G. Yoon, J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2827 (1999)
- [Moret 1998] M. P. Moret, R. Zallen, R. E. Newnham, P. C. Joshi, S. B. Desu, *Phys. Rev. B* **57**, 5715 (1998)
- [Müller 1979] K. A. Müller, H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979)
- [Nakamura 1995] T. Nakamura, Y. Yamanaka, A. Morimoto, T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **34**, 5150 (1995)
- [Nazeri 1995] A. Nazeri, M. Kahn, *J. Mater. Sci. Lett.* **14**, 1085 (1995)
- [Nénot 1980] L. Nénot, P. Croce, *Revue de Physique appliquée* **15**, 761 (1980)
- [Newnham 1973] R. E. Newnham, R. W. Wolfe, R. S. Horsey, F. A. Diaz-Colon, M. I. Kay, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1183 (1973)
- [Noda 1999] Noda et al., *Jpn. J. Appl. Phys., Part1* **38**, 2275 (1999)
- [Noguchi 1996] Noguchi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part1* **35**, 4900 (1996)
- [Noguchi 2000] Y. Noguchi, M. Miyama, T. Kudo, *J. Appl. Phys.* **88**, 2146 (2000)
- [Oh 2000] S. H. Oh, K. W. Park, J. H. Park, B. S. Kim, D. K. Choi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1923 (2000)
- [Olowolafe 1993] J. O. Olowolafe, R. E. Jones, A. C. Campbell, R. I. Hedge, C. J. Mogab, R. B. Gregory, *J. Appl. Phys.* **73**, 1764 (1993)
- [Padmini 1999] P. Padmini, T. R. Taylor, M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3186 (1999)
- [Palasantzas 1993] G. Palasantzas, J. Krim, *Phys. Rev. B* **48**, 2873 (1993)
- [Park 1995] Kyo Ho Park, Cha Yeon Kim, Young Woo Jeong, Hyun Ja Kwon, Kwang Young Kim, Jeong Soo Lee, and Sung Tae Kim, *J. Mater. Res.* **10**, 1790 (1995)
- [Park 1999] B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H. - D. Kim, T. H. Kim, W. Jo, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1907 (1999)
- [Parratt 1954] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954)
- [Pertsev 1995] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, *J. Appl. Phys.* **78**, 6170 (1995)
- [Pertsev 1996] N. A. Pertsev, G. Arlt, A. G. Zembilgotov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1364 (1996)

- [Pertsev 1997a] N. A. Pertsev, A. Y. Emelyanov, Appl. Phys. Lett. **71**, 3646 (1997)
- [Pertsev 1997b] N. A. Pertsev, A. Y. Emel'yanov, Phys. Solid State **39**, 109 (1997)
- [Pertsev 1998] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, A. K. Tagantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998)
- [Pertsev 1999] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, A. K. Tagantsev, J. Appl. Phys. **85**, 1698 (1999)
- [Pignolet 2000] A. Pignolet, C. Harnagea, A. R. James, S. Senz, N. D. Zakharov, D. Hesse, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **596**, 415 (2000)
- [Pirovano 2001] C. Pirovano, M. Saiful Islam, R.-N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Solid State Ionics **140**, 115 (2001)
- [Plech 2000] A. Plech, *Benetzungsphasenübergänge in binären flüssigen Mischungen – Untersuchungen der Struktur und Thermodynamik mit Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln*, Hieronymus-Verlag, München, und Dissertation LMU München, (2000)
- [Plessner 1956] Plessner et al., Proc. Phys. Soc. **B69**, 1261 (1956)
- [Pompe 1993] W. Pompe, X. Gong, Z. Suo, J. S. Speck, J. Appl. Phys. **74**, 6012 (1993)
- [Porter 1992] D. A. Porter, K. A. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London (1992²)
- [Postnikov 1968] Postnikov, Sov.Phys.Solid St.**10**, 1267 (1968)
- [Pynn 1992] R. Pynn, Phys. Rev. B **45**, 602 (1992)
- [Rae 1992] Rae et al., Acta Crystallog. Sect. B **48**, 418 (1992)
- [Ramesh 1991] Ramesh et al., Science **252**, 944 (1991)
- [Ramesh 1994] R. Ramesh, T. Sands, V. G. Keramidas, J. Electron. Mater. **23**, 19 (1994)
- [Robertson 1996] J.Robertson, C.W.Chen, W.L.Warren, C.D.Gutleben, Appl.Phys.Lett.**69**, 1704 (1996)
- [Robinson 1986] I. K. Robinson, Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986)
- [Robinson 1988] I. K. Robinson, R. T. Tung, R. Feidenhans'l, Phys. Rev. B **38**, 3632 (1988)
- [Rodriguez 1996] Rodriguez et al., J. Mater. Res.**11**, 2282 (1996)
- [Roitburd 1976] A. L. Roitburd, Phys. Stat. Sol. A **37**, 329 (1976)
- [Romanov 1996] A. E. Romanov, W. Pompe, J. S. Speck, J. Appl. Phys. **79**, 4037 (1996)
- [Romanov 1998] A. E. Romanov, M. J. Lefevre, J. S. Speck, W. Pompe, S. K. Streiffer, C. M. Foster, J. Appl. Phys. **83**, 2754 (1998)
- [Ross 1996] Ross et al., MRS Bull. **21**, 33 (1996)
- [Roytburd 1999] A. L. Roytburd, in: M. Koiwa, K. Otsuka, T. Miyazaki (Hrsg.), *Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)*, The Japan Institute of Metals, pp. 1275 (1999)
- [Saha 2000] S. Saha, S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. **88**, 3506 (2000)
- [Sakashita 1993] Y. Sakashita, H. Segawa, K. Tominaga, M. Okada, J. Appl. Phys. **73**, 7875 (1993)
- [Salditt 1995] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, B. Reinker, M. Moske, K. Samwer, Europhys. Lett. **32**, 331 (1995)

- [Sarma 1994] S. D. Sarma, S. V. Ghaisas, J. M. Kim, Phys. Rev. E **49**, 122 (1994)
- [Satyalakshmi 1999] K. M. Satyalakshmi, M. Alexe, A. Pignolet, N. D. Zakharov, C. Harnagea, S. Senz, D. Hesse, Appl. Phys. Lett. **74**, 603 (1999)
- [Savage 1992] D. E. Savage, N. Schimke, Y.-H. Phang, M. G. Lagally, J. Appl. Phys. **71**, 3283 (1992)
- [Schindler 1997] G. Schindler, W. Hartner, V. Joshi, N. Solayappan, G. Derbenwick, and C. Mazure, Integrated Ferroelectrics **17**, 421 (1997)
- [Scott 1975] J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **48**, 83 (1975)
- [Scott 1988] J. F. Scott, H. M. Duiker, P. D. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler, S. Eaton, Physica B **150**, 160 (1988)
- [Scott 1989] J. F. Scott et al., Science **246**, 1400 (1989)
- [Scott 1991] J. F. Scott, T. Chen, Phase Transitions **32**, 235 (1991)
- [Scott 1996] J. F. Scott, Ferroelectrics **183**, 51 (1996)
- [Scott 1998] J. F. Scott, Ferroelectrics Review **1**, 1 (1998)
- [Scott 2000] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer-Verlag, Heidelberg (2000)
- [Scott 2001] J. F. Scott, APS March Meeting 2001
- [Sentenac 2000] D. Sentenac, A. N. Shalaginov, A. Fera, W. H. de Jeu, J. Appl. Cryst. **33**, 130 (2000)
- [Seong 1998] N. Seong, C. Yang, W. Shin, S. Yoon, Appl. Phys. Lett. **72**, 1374 (1998)
- [Sessler 1987] G. M. Sessler, *Electrets*, Springer-Verlag, New York (1987)
- [Sharma 1999] H. Basantakumar Sharma, H. N. K. Sarma, A. Mansingh, J. Appl. Phys. **85**, 341 (1999)
- [Shimakawa 1999] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi, Appl. Phys. Lett. **74**, 1904 (1999)
- [Shirane 1951] G. Shirane, K. Sato, J. Phys. Soc. Japan **6**, 20 (1951)
- [Sinha 1988] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988)
- [Smolenskii 1959] Smolenskii, Sov. Phys. Solid State **1**, 400 (1959)
- [Snyder 1991] C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler, L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **66**, 3032 (1991)
- [Son 1998] S. Y. Son, B. S. Kim, D. K. Choi, J. Korean Phys. Soc. **32**, S1517 (1998)
- [Speck 1994a] J. S. Speck, W. Pompe, J. Appl. Phys. **76**, 466 (1994)
- [Speck 1994b] J. S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, R. Ramesh, J. Appl. Phys. **76**, 477 (1994)
- [Speck 1995] J. S. Speck, A. C. Daykin, A. Seifert, A. E. Romanov, W. Pompe, J. Appl. Phys. **78**, 1696 (1995)
- [Sreenivas 1994] K. Sreenivas, Ian Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish, R. G. Elliman, J. Appl. Phys. **75**, 232 (1994)
- [Srivastava 1999] A. Srivastava, V. Craciun, J. M. Howard, R. K. Singh, Appl. Phys. Lett. **75**, 3002 (1999)
- [Stewart 1970] Stewart et al., Ferroelectrics **1**, 149 (1970)
- [Storb 1991] C. Storb, U. Dedek, W. Weber, B. Lengeler, M. Schuster, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **306**, 544 (1991)

- [Streiffer 1999] S. K. Streiffer, C. Basceri, C. B. Parker, S. E. Lash, A. I. Kingon, J. Appl. Phys. **86**, 4565 (1999)
- [Strukov 1998] B. A. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals – Physical Foundations*, Springer-Verlag, Heidelberg (1998)
- [Subbarao 1961] E. C. Subbarao, J. Chem. Phys. **34**, 695 (1961)
- [Subbarao 1962] E. C. Subbarao, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 665 (1962)
- [Tabata 1996] Tabata et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **401**, 73 (1996)
- [Tachiki 1996] Tachiki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L719 (1996)
- [Takashige 1997] M. Takashige, S.-I. Hamazaki, N. Fukurai, F. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan **66**, 1848 (1997)
- [Tilley 1984] D. R. Tilley, B. Zeks, Solid State Commun. **49**, 823 (1984)
- [Tilley 1992] D. R. Tilley, B. Zeks, Ferroelectrics **134**, 313 (1992)
- [Tolan 1999] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 148, Springer Verlag, Heidelberg (1999)
- [Trilley 1996] D. R. Trilley, in: *Ferroelectricity and Related Phenomena*, Volume **10** (1996)
- [Tsai 1997] M. S. Tsai, S. C. Sun, T. Y. Tseng, J. Appl. Phys. **82**, 3482 (1997)
- [Tybell 1999] T. Tybell, C. Ahn, J. M. Trisone, Appl. Phys. Lett. **75**, 856 (1999)
- [Valasek 1921] J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475 (1921)
- [Valasek 1922] J. Valasek, Phys. Rev. **19**, 478 (1922)
- [Varadan 1992] V. K. Varadan, D. K. Ghodgaonker, V. V. Varadan, J. F. Kelly, P. Glikerdas, Microwave J. **35**, 116 (1992)
- [Vartanyants 2000] I. Vartanyants, C. Ern, W. Donner, H. Dosch, W. Caliebe, Appl. Phys. Lett. **77**, 3929 (2000)
- [Velho 1972] L. R. Velho, R. W. Bartlett, Metall. Trans. **3**, 65 (1972)
- [Vineyard 1982] G. H. Vineyard, Phys. Rev. B **26**, 4146 (1982)
- [Wang 1991] S. Q. Wang, J. W. Mayer, Thin Solid Films **202**, 105 (1991)
- [Wang 1995] Y. G. Wang, W. L. Zhong, P. L. Zhang, Phys. Rev. B **51**, 5311 (1995)
- [Warren 1969] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading (1962)
- [Warren 1994] W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, R. D. Nasby, G. E. Pike, Appl. Phys. Lett. **65**, 1018 (1994)
- [Watanabe 1995] K. Watanabe et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part1 **34**, 5240 (1995)
- [Watanabe 1997] K. Watanabe, M. Tanaka, N. Nagel, K. Katori, M. Sugiyama, H. Yamoto, H. Yagi, Integrated Ferroelectrics **17**, 451 (1997)
- [Watanabe 1998] K. Watanabe, A. J. Hartmann, R. N. Lamb, J. F. Scott, J. Appl. Phys. **84**, 2170 (1998)
- [Web 1] BTO: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; angegebene Dichte: $5.3 - 7 \text{ g cm}^{-3}$; Quelle: <http://www.superconductivecomp.com/targets2.html>
- [Web 2] http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants
- [Weber 1992] W. Weber, B. Lengeler, Phys. Rev. B **46**, 7953 (1992)
- [Withers 1991] Withers et al., J. Solid State Chem. **94**, 404 (1991)
- [Xi 2001] Xiao Xing Xi, private Mitteilung

- [Yang 2000] W. S. Yang, S. J. Yeom, N. K. Kim, S. Y. Kweon, J. S. Roh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5465 (2000)
- [Yin 1998] J. Yin, Z. C. Wu, Z. L. Wang, Y. Y. Zhu, Z. G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 3185 (1998)
- [Yoo 1993] Yoo et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **310**, 165 (1993)
- [Zafar 1999] Sufi Zafar, Bruce Hradsky, D. Gentile, P. Chu, R. E. Jones, and S. Gillespie, *J. Appl. Phys.* **86**, 3890 (1999)
- [Zhang 1999] W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin, Y. Z. Gu, Z. L. Du, B. L. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 902 (1999)
- [Zheng 1992] X.-Y. Zheng, D. H. Lowndes, S. Zhu, J. D. Budai, R. J. Warmack, *Phys. Rev. B* **45**, 7584 (1992)
- [Zhong 1994] W. L. Zhong, B. D. Qu, P. L. Zhang, Y. G. Wang, *Phys. Rev. B* **50**, 12375 (1994)
- [Zybill 1999a] C. E. Zybill, H. Boubekur, P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, E. Hartmann, F. Koch, B. Groos, R. Bruchhaus, B. Rezek, W. Wersing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 449 (1999)
- [Zybill 1999b] C. E. Zybill, H. Boubekur, M. Schwartzkopff, F. Koch, G. Groos, B. Rezek, R. Bruchhaus, W. Wersing, *SPIE Proc.* **3675**, 84 (1999)
- [Zybill 2001] C. E. Zybill, H. Boubekur, B. Li, F. Koch, G. Schindler, C. Dehm, *Thin Solid Films* **386**, 59 (2001)

	Si	SiO ₂	Ti	Pt	TiO ₂	Sr _{0.9} Bi _{2.18} Ta ₂ O ₉	SrBi _{2.18} Ta ₂ O ₉
δ	0.5453 10 ⁻⁵	0.5116 10 ⁻⁵	0.9673 10 ⁻⁵	3.6673 10 ⁻⁵	4.8718 10 ⁻⁶	1.622 10 ⁻⁵	1.635 10 ⁻⁵
β	0.9002 10 ⁻⁷	0.4769 10 ⁻⁷	6.0425 10 ⁻⁷	0.2820 10 ⁻⁵	1.8305 10 ⁻⁷	1.020 10 ⁻⁶	1.029 10 ⁻⁶
δ/β	60.578	107.275	16.01	13.005	26.6146	15.898	15.898
ρ [g cm ⁻³]	2.329	2.2	4.50	21.5	4.26	9.04	9.11
α_c [°]	0.189	0.183	0.252	0.491	0.179	0.326	0.328
α_c [Å ⁻¹]	0.0318	0.0308	0.04235	0.0825	0.0301	0.055	0.055

	SrTiO ₃	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃
δ	1.0758 10 ⁻⁵	1.1500 10 ⁻⁵
β	3.6566 10 ⁻⁷	6.9211 10 ⁻⁷
δ/β	29.422	16.616
ρ [g cm ⁻³]	5.117	5.593
α_c [°]	0.266	0.275
α_c [Å ⁻¹]	0.0447	0.0462
$a=b=c$ [Å]	3.905	3.955

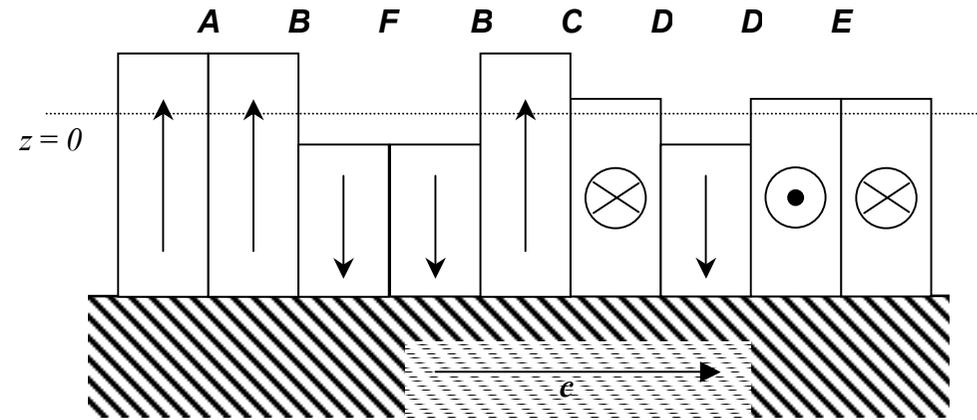
Anhang A: Zusammenfassung der röntgenoptischen Parameter für die untersuchten Materialsysteme SBT (oben) und BST (links) sowie den jeweiligen Substratmaterialien. Alle Werte beziehen sich auf eine Röntgenenergie von 9.5 keV. Die nicht-tabellarisierten Dichten von SBT und BST wurden unter Verwendung der Stöchiometrie und den Abmessungen der orthorhombischen Einheitszelle im Fall von SBT bzw. der kubischen Einheitszelle im Fall von BST berechnet. Die Gitterparameter für SBT finden sich in Tabelle 4.1 (Kap. 4), für BST sind sie (unter Verwendung der Vegard'schen Regel; vgl. Kap. 5) links angegeben.

Zerfallskanäle innerhalb einer Iteration (Rotation um max. 90° in Richtung der Vorzugsorientierung)

Variante	A ₁	B	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	E ₂	E ₃	F
Ausgangszustand	↑↑	↑↓	↑⊗	↑•	↓⊗	↓•	⊗•	⊗⊗	••	↓↓
Keine Rotation	↑↑	↑↓	↑⊗	↑•	↓⊗	↓•	⊗•	⊗⊗	••	↓↓
1 Rotation		↑•	↑⊗	↑↑	•⊗	••	↑•	↑⊗	↑•	•↓
2 Rotationen					⊗↑	•↑	↑↑	↑↑	↑↑	⊗⊗
Zerfallskanäle	A ₁	B C ₁ C ₂	A ₁ C ₁	A ₁ C ₂	B C ₁ D ₁ E ₁ E ₂	B C ₂ D ₂ E ₁ E ₃	A ₁ C ₁ C ₂ E ₁	A ₁ C ₁ C ₂ E ₂	A ₁ C ₂ C ₂ E ₃	D ₁ D ₁ D ₂ D ₂ E ₂ E ₃ F
Anzahl der Zerfallskanäle	1	3	2	2	5	5	4	4	4	7

Simulationsparameter für $i, j = 10^4$ Zellen

	$h_B = 3$ (nm) $h_C = 1.5$ $h_D = 2$ $h_E = 0.4$ $h_F = (-)0.5$	
	$h_A = 0.5$	$h_A = 3$
σ_K	2.2	2.2
σ_D	1.5	1.77
σ_θ	2.70	2.85
σ_{end}	2.29	3.74



Anhang B

Anhang B: Simulationsparameter und Zerfallsschema des Populationsmodells zur Veranschaulichung der domäneninduzierten Rauigkeitsdynamik. In der Tabelle oben sind alle möglichen Varianten von Domänenwänden auf einer SBT (100)-Oberfläche aufgeführt. Beginnend vom Ausgangszustand (2. Zeile) wird pro Iteration jede Domäne entweder einer 90°-Rotation unterzogen oder keiner Rotation. Domänen, die eine Wand vom Typ A ausbilden, bleiben eingefroren, was der Präsenz eines externen Feldes entspricht. Im Fall benachbarter Domänen kann somit keine Rotation stattfinden (3. Zeile), eine der Domänen rotieren (4. Zeile), oder beide Domänen rotieren (5. Zeile). Die daraus resultierende Domänenkonfiguration ist erneut Ausgangszustand für eine weitere Iteration. Sind alle Domänen aus der Filmebene heraus orientiert (Typ A Domänenwände), findet keine weitere Orientierung mehr statt und der Film ist vollständig polarisiert.

Danksagung

Bei Herrn Professor Dr. J. Peisl bedanke ich mich für die Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit sowie für die Möglichkeit, meine Promotion an seinem Lehrstuhl durchführen zu können. Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. J. Rädler, der mir ein kontinuierliches Arbeiten auch während der Neustrukturierung seines Lehrstuhls ermöglichte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Uwe Klemradt als Initiator und steter Begleiter dieser Arbeit. Sein fachliches und persönliches Engagement trugen nicht nur zum Gelingen dieser Arbeit bei, sondern waren auch wichtige Wegbereiter für meine weitere Arbeit in der Wissenschaft.

Herrn Prof. Dr. Simon C. Moss danke ich herzlich für seine Gastfreundschaft in Houston, sowie für sein ständiges Interesse und kritische Anregungen zur Förderung meiner Arbeit. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Lowell T. Wood für die anregende Zusammenarbeit in seinem Optik-Labor danken (Tischtennis mußte aufgrund der starken Überflutungen diesmal leider ausfallen).

Für ihr Interesse und ihre Diskussionsbereitschaft bedanke ich mich darüber hinaus insbesondere bei Dr. Harald Bachhofer, Dr. Rosa Barabash, Dr. Paul Chow, Dr. Wolfgang Donner, Prof. Dr. Khaled Karrai, Dr. Andreas Kemp, Dr. Dieter Lott, Dr. Till H. Metzger, Dr. Anton Plech, Prof. Dr. Tim Salditt und Dr. Michael Vogel.

Die Arbeit an den Synchrotron-Messplätzen in Hamburg und Grenoble wurde vielseitig unterstützt, sei es durch Zupacken, Zureden oder Zufälligmalvorbeischauen. Herzlichen Dank dabei vor allem an Marcus Bauer, Kylie Crompton, Dipl.-Phys. Arndt Dürr, Dr. Wilhelm Fenzl, Dr. Miles Hamilton, Dipl.-Phys. Patrick Keil, Dr. David Lebolloch, Dr. Dimitri Novikov, Rüdiger Nowak, Dipl.-Phys. Franz Pfeiffer, Dr. Harald Reichert, Dr. Bernd Schönfeld, Dr. Oliver H. Seeck, Dr. Johann Trenkler und den Michl.

Besonders möchte ich dabei Herrn Reinhart Satzkowsky für seine Zuverlässigkeit sowie für sein freundschaftliches Interesse an meiner Arbeit danken.

Technisch unmöglich wäre das Projekt ohne die Unterstützung von Stefan Manus, sowie der tatkräftigen Hilfe der Hauswerkstatt gewesen. Mein Dank gilt dabei vor allem den Herren Wolf, Aust und Striewski. Für Einweisungen und Hilfen zur Probenpräparation und im Reinraum des LS Kotthaus bin ich Klaus Werhahn und Armin Kriele, sowie Dr. Bert Lorenz zu Dank verpflichtet.

Danke auch an Klaudia Hagemann und Manfred Spiwek vom Chemielabor des Hamburger HASYLAB für die Politur des Messingstempels zur E-Feld-Erzeugung.

Von der Firma Attocube möchte ich insbesondere Prof. Dr. Khaled Karrai und Herrn Dipl.-Phys. Dirk Haft für die Bereitstellung eines Piezo-Stellmotors danken.

Die untersuchten Proben wurden von Dr. Günther Schindler und Walter Hartner von der Firma Infineon Technologies, München, sowie von Prof. Dr. Xiao Xing Xi und J. Hao von der Pennsylvania State University zur Verfügung gestellt bzw. hergestellt.

Herrn Dipl.-Phys. Markus Vogel danke ich für seine Zeit am AFM und seine Vertretungen im Praktikum, wenn ich wieder mal am Synchrotron unterwegs war.

Ein organisatorisches Chaos wäre die Angelegenheit wohl ohne die Hilfe von Lana Polero geworden. Dank' Dir recht herzlich!

Ein ebenso herzliches Dankeschön an Daniela Tischmacher für Spinatpizza nachts um drei, an Daniel Unglaube für ‚Workout‘ in den Schreibpausen sowie an Martha Chatziiliadou für Williams zum Tatort.

Der Firma Compaq danke ich vor allem für die Erfahrung, zwei Tage Arbeit durch einen Mainboard-Schaden am nahezu nagelneuen Notebook zu verlieren.

Der Michl bekommt eine separate Zeile in der Danksagung – wahst eh, fua wohs...

Zu danken habe ich insbesondere meinen Eltern für ihre Unterstützung und Geduld während der letzten Jahre. Mein besonderer Dank für alles gilt natürlich Sabine.

Lebenslauf

Name	Markus Aspelmeyer
Geburtsdatum	14. Juni 1974
Geburtsort	86956 Schongau (Bayern)
Staatsbürgerschaft	Österreich
Familienstand	ledig
06 / 1993	Abitur am Welfengymnasium Schongau
10 / 1993 – 11 / 1998	Studium der Physik Ludwig-Maximilians-Universität München
03 / 1996 – 11 / 1997	Studium der Philosophie Hochschule für Philosophie München, Philosophische Fakultät S.J.
09 - 10 1996	Industriepraktikum im Otto-Schott-Forschungszentrum, Firma SCHOTT Glaswerke, Mainz
11 / 1997 – 11 / 1998	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. S. C. Moss an der University of Houston, Texas (USA), in einer Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. Peisl (Ludwig-Maximilians-Universität München)
11 / 1998	Diplom in Physik Ludwig-Maximilians-Universität München
03 / 1999 – 02 / 2000	Wiederaufnahme des Philosophiestudiums an der Hochschule für Philosophie München, Philosophische Fakultät S.J.
02 / 2000	Bakkalaureat in Philosophie Hochschule für Philosophie München, Philosophische Fakultät S.J.
01 / 1999 – 12 / 2001	wissenschaftlicher Angestellter der Sektion Physik der Ludwig-Maximilians- Universität München Promotion am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Peisl
01 / 2002	Forschungsaufenthalt an der University of Houston, Texas (USA) bei Prof. Dr. S. C. Moss und Prof. Dr. W. Donner
seit 02 / 2002	Post-Doc an der Universität Wien am Lehrstuhl Prof. Dr. A. Zeilinger